

Я.С. Буджак, А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.М. Ховерко, Ю.Р. Когут
**Дослідження домішкової провідності ниткоподібних кристалів
SiGe <Hf, Pt>**

*Національний університет "Львівська політехніка",
Лабораторія сенсорної електроніки та лазерної технології НДЦ "Кристал", 79013, вул. Котляревського 1, м. Львів,
Україна, e-mail: druzh@polynet.lviv.ua*

Досліджено залежності опору та магнітоопору ниткоподібних кристалів твердого розчину SiGe <Hf, Pt> від температури (30-300 К) та магнітного поля (0-14 Тл). Показано, що при низьких температурах (30-50 К) розсіювання носіїв заряду відбувається на іонізованих домішках, а при підвищенні температури – на акустичних фонах. Визначена енергія активації та концентрації домішок у кристалах.

Ключові слова: ниткоподібний кристал, твердий розчин Si-Ge, механізми розсіювання носіїв заряду.

Стаття поступила до редакції 19.01.2007; прийнята до друку 15.06.2007.

Вступ

Відомо, що властивості ниткоподібних кристалів (НК) Si-Ge суттєво залежать від характеру їх легування [1]. Одержати нелеговані НК Si-Ge практично неможливо, оскільки для їх утворення необхідна домішка-ініціатор росту (Au, Pt, Ni та ін.), які обов'язково присутні у вирощених кристалах. Як правило, ці домішки утворюють глибокі акцепторні рівні у твердому розчині Si-Ge. Для модифікації параметрів НК вводять домішки з мілкими акцепторними чи донорними рівнями. Зокрема у роботі [2] ми спостерігали розмірні залежності питомого опору та фото-е.р.с. в НК Si-Ge, легуваних домішками Hf та Au. Домішка Hf утворює мілкі рівні у кристалах Si-Ge [3], однак, НК Si-Ge<Hf, Au> характеризувалися високою фоточутливістю, що ймовірно пов'язано з утворенням бар'єрної структури НК Si-Ge<Au> – контакт Pt. Оскільки для створення сенсорів теплових величин небажане виникнення бар'єрних структур, доцільно легувати НК Si-Ge <Hf> домішкою Pt.

Метою роботи було дослідити характер розсіювання носіїв заряду в області домішкової провідності ниткоподібних кристалів Si-Ge <Hf, Pt> в температурному інтервалі 30-300 К та оцінити електрофізичні параметри кристалу.

I. Експериментальні результати

Ниткоподібні кристали $Si_{1-x}Ge_x$ <Hf, Pt> одержували методом хімічних транспортних реакцій з використанням бромю як транспортуючого агента

[4]. Домішка Pt використовувалася як ініціатор росту, домішка Hf – для легування кристалів. НК вирощували при температурі кристалізації $T_{кр} = 1190$ К та температурі джерела $T_{дж} = 1350$ К. В результаті росту були одержані кристали довжиною 3-10 мм та діаметром 20-50 мкм. Склад твердого розчину контролювали методом мікро-зондового аналізу і встановили, що $x = 0,01-0,05$. НК Si-Ge мали р-тип провідності, який перевіряли за знаком термо-е.р.с.

На основі проведених досліджень можна зробити перший вагомий висновок: легування кристалів Si-Ge <Hf> домішкою Pt забезпечує утворення омичних контактів до кристалів при використанні платинової мікродротини як контактного матеріалу. Опір контакту не перевищує 1% опору кристалу. Таким чином, доказано, що поява фоточутливості в НК Si-Ge <Hf, Au> [2] не зв'язана з особливою природою домішки гафнію, а викликана появою бар'єрних структур на границі кристал-контакт.

На одержаних кристалах в температурному інтервалі (30÷300) К були проведені дослідження залежності опору та магнітоопору від температури та магнітного поля. Електропровідність ниткоподібних кристалів $Si_{1-x}Ge_x$ <Hf, Pt> досліджувалась в діапазоні температур 30...300 К, а вплив магнітного поля з індукцією до 14 Т – при гелієвих температурах з використанням біттерівського магніту. Для вимірювань зразки закріплювались на спеціальній вставці, яка встановлювалась в гелієвому кріостаті. Температура вимірювалась за допомогою термопари Cu-Cu(Fe) з точністю $\sim 0,1^\circ\text{C}$. Стабілізований електричний струм через зразки задавався джерелом струму Keithley 224 в межах 1–

100 мкА в залежності від опору зразка, електрична напруга на потенційних контактах зразків та вихідний сигнал термодари вимірювались цифровими вольтметрами типу Keithley 199 з точністю до 1 мкВ з одночасним автоматичним реєструванням показів приладів на комп'ютері. Всі вимірювання проводились у Міжнародній лабораторії сильних магнітних полів і низьких температур, м. Вроцлав (Польща) в рамках міжнародної співпраці. Дослідження проводилися для цілої низки кристалів, а результати досліджень для типових зразків приведені на рисунках 1 і 2.

Як видно з рис. 1, опір НК Si-Ge <Hf, Pt> експоненційно зменшується з підвищенням температури в температурному діапазоні 30-77 К. Це свідчить про те, що домішка гафнію утворює мілкий акцепторний рівень, що добре узгоджується з результатами роботи [3].

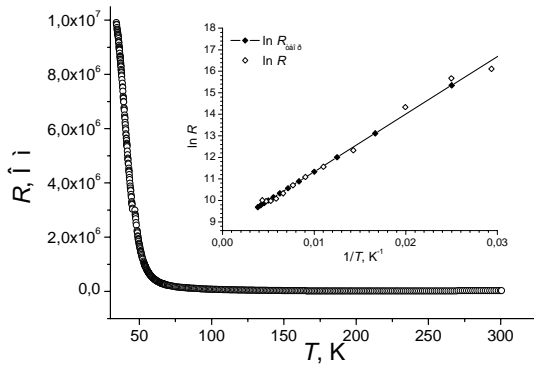


Рис. 1. Температурна залежність опору НК Si_{1-x}Ge_x <Hf, Pt> (x = 0,03). На вставці зображена експериментальні та теоретично розраховані залежності ln R = f(1/T) для цього зразка.

Дослідження магнітоопору НК Si-Ge <Hf, Pt> включали два етапи: 1) вивчення польових залежностей магнітоопору в інтервалі магнітних полів 0÷14 Тл (рис. 2, суцільні лінії); 2) дослідження температурних залежностей магнітоопору при B = 14 Тл в температурному інтервалі 30-77 К (зображено на вставці рис. 2). Аналіз польових залежностей магнітоопору (рис. 2), представлених як степенева залежність від магнітного поля $\frac{\Delta R}{R} \approx C \cdot B^n$ (C = const, B – величина магнітного поля, n – показник степеня), показує, що з підвищенням температури спостерігається зміна їх характеру – від степеневій залежності з показником n < 1 при T < 45 К до степеневій залежності з показником n > 1 при T > 45 К. Більш чітко цю зміну можна прослідкувати на температурних залежностях магнітоопору (вставка рис. 2). З підвищенням температури від 30 до 50 К магнітоопір зростає від 10 % до 60 %, досягає максимуму при T = 50 К, а далі повільно зменшується до 45 % при T = 77 К. Виявлений характер температурної зміни магнітоопору може вказувати на зміну характеру

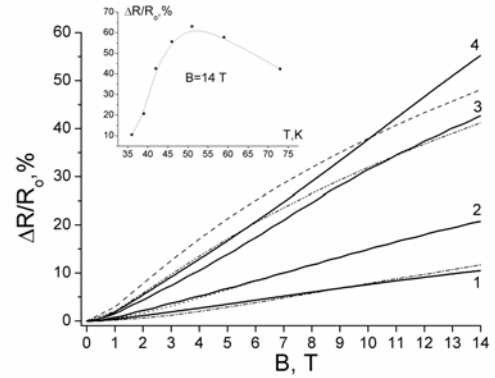


Рис. 2. Залежність відносного магнітоопору від магнітного поля для НК Si-Ge <Hf, Pt> при фіксованих температурах: 1 – 36 К, 2 – 39 К, 3 – 42 К, 4 – 46 К. Експериментальні криві зображені суцільними лініями, теоретично розраховані – пунктирними. На вставці приведена залежність відносного магнітоопору від температури при магнітному полі 14 Тл.

розсіювання носіїв заряду у кристалах – від розсіювання на іонізованих домішках при низьких температурах (T < 50 К) до розсіювання на теплових коливаннях кристалічної ґратки при підвищених температурах (T > 50 К). В області максимуму температурних залежностей магнітоопору (T = 30÷60 К) спостерігається змішаний характер носіїв заряду в НК Si-Ge <Hf, Pt>.

II. Обговорення результатів

Аналіз експериментальних даних для зразків р-типу провідності, поданих на рисунку 1, показує, що їх електричний опір має експоненційну температурну залежність, тобто

$$R(T) = R_0(T) \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (1)$$

де ΔE – енергія активації домішки в кристалі, k – постійна Больцмана, T – температура кристала, R₀(T) – розмірна функція опору, яка слабо залежить від температури стосовно експоненти.

Отже в такому наближенні маємо:

$$\ln(R(T)) = \ln(R_0(T)) + \left(\frac{\Delta E}{k}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad (2)$$

В зв'язку з тим, що ln(R₀(T)) слабо залежить від температури, ми можемо вважати, що рівняння (2) описує лінійну функцію відносно $\frac{1}{T}$ з кутовим

коефіцієнтом $\left(\frac{\Delta E}{k}\right)$ і вільним коефіцієнтом ln(R₀(T)).

Ці коефіцієнти легко визначити в середовищі MathCAD за допомогою функцій

$\text{slope}\left(\frac{1}{T}, \ln R\right) = \left(\frac{\Delta E}{k}\right)$ та $\text{intercept}\left(\frac{1}{T}, \ln R\right) = \ln R_0$.

Результати такого аналізу показані на вставці рисунку 1, а визначена таким способом енергія активації домішок в досліджуваних кристалах дорівнює $\Delta E = 0,022$ еВ. Цей рисунок також показує, що носії заряду в досліджуваних кристалах невідроджені, а результати експериментальних вимірювань в середньому статистично задовільно збігаються з теоретичними (пряма лінія). Проте спостерігається незначна розбіжність між цими даними.

В зв'язку з цим розглянемо детальніше причину цієї розбіжності.

Омічний опір зразка кристала $R(T)$ дорівнює

$$R(T) = \rho C = \frac{C}{e\rho(T)U(T)} \quad (3)$$

де ρ – питомий опір кристала, C – розмірний фактор зразка, e – величина заряду електрона, $U(T)$ – дрейфова рухливість носіїв заряду, $\rho(T)$ – концентрація дірок.

Відомо, що концентрація домішкових невідроджених дірок в кристалі описується такою формулою [5]:

$$\rho(T) = p_0(N_A, N_D, \Delta E_A, T) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_A}{kT}\right) \quad (4)$$

В цій формулі функція $p_0(N_A, N_D, \Delta E_A, T)$ має таке значення:

$$p_0(N_A, N_D, \Delta E_A, T) = \frac{N_V(T)}{4} \left(1 + \frac{2N_D}{n_A}\right) \left[\sqrt{1 + \frac{8(N_A - N_D)}{n_A \left(1 + \frac{2N_D}{n_A}\right)^2}} - 1 \right] \quad (4a)$$

$$\text{де } N_V(T) = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/2},$$

$n_A = N_V(T) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_A}{kT}\right)$, h – постійна Планка, m_p^* – ефективна маса густини станів дірок, ΔE_A – енергія іонізації акцепторів, N_A , N_D – концентрації акцепторних та донорних домішок в кристалі.

Отже, згідно з формулами (4), (4a), електричний опір (3) кристала можна описати такою формулою:

$$R(T) = \frac{C \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_A}{kT}\right)}{e\rho_0(N_A, N_D, \Delta E_A, T)U(T)} = R_0(T) \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_A}{kT}\right) \quad (5)$$

яка ідентична вихідній формулі (1).

Розмірна функція опору $R_0(T)$ у формулах (1) і (5) має таке значення:

$$R_0(T) = \frac{C}{e\rho_0(N_A, N_D, \Delta E_A, T)U(T)} \quad (6)$$

Аналіз функції $p_0(N_A, N_D, \Delta E_A, T)$ показує, що в залежності від умов легування кристала компенсуючими домішками, вона може слабо залежати від температури, а рухливість дірок $U(T)$ для механізмів розсіювання невідроджених носіїв заряду на іонізованих домішках та теплових коливаннях кристалічної ґратки описується такою формулою:

$$U(T) = U_\alpha T^\alpha \quad (7)$$

В цій формулі $U_\alpha \approx \text{Const}$, а показник α залежить від механізмів розсіювання. Він дорівнює (3/2) для розсіювання на іонізованих домішках кристала, а для розсіювання на теплових коливаннях кристалічної ґратки цей показник, в залежності від температури кристала, може набувати значення $\alpha = -3/2$.

Для змішаного розсіювання формула (7) стає наближеною. Тоді $U_\alpha \approx U_\alpha(T)$ може слабо залежати від температури, а показник α може мати різні значення в границях показників $(-3/2 \div 3/2)$. В зв'язку з цим припустимо, що добуток $p_0(N_A, N_D, \Delta E_A, T) \cdot U(T)$ в досліджуваному інтервалі температури можна апроксимувати функцією

$$p_0(N_A, N_D, \Delta E_A, T) \cdot U(T) \sim \dots T^\beta \quad (8)$$

В такому випадку рівняння (2) набуває такого вигляду:

$$\ln(R(T)) = \ln(C') - \beta \ln(T) + \left(\frac{\Delta E}{k}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad (9)$$

В середовищі MathCAD для аналізу рівняння такого типу існує векторна функція `linfit`, за допомогою якої були визначені коефіцієнти цього рівняння $\ln(C'), \beta, \left(\frac{\Delta E}{k}\right)$. Для одного із

досліджуваних зразків ці коефіцієнти дорівнюють:

$$\ln(C') = 9,4; \beta = -0,135; \left(\frac{\Delta E}{k}\right) = 257,34, \quad \text{тобто}$$

$\Delta E = 0,022$ еВ. На рис. 3. спостерігається добре співпадіння між експериментальними (на рисунку позначені ромбиками) і теоретичними (вони описуються неперервною лінією) значеннями.

Отже згідно з експериментальними даними маємо:

$$p_0(N_A, N_D, \Delta E_A, T)U_\alpha T^\alpha = U_\beta T^\beta, \quad \text{або}$$

$$p_0(N_A, N_D, \Delta E_A, T) = \frac{U_\beta}{U_\alpha} T^{(\beta-\alpha)} \quad (10)$$

де U_α і U_β наближено можна уважати постійними.

Ця формула дає можливість обґрунтувати таку систему трьох нелінійних рівнянь для визначення невідомих N_A, N_D, α , як коренів системи

$$\frac{p_0(N_A, N_D, \Delta E_A, T_1)}{p_0(N_A, N_D, \Delta E_A, T_0)} = \left(\frac{T_1}{T_0}\right)^{(\beta-\alpha)} \quad (11)$$

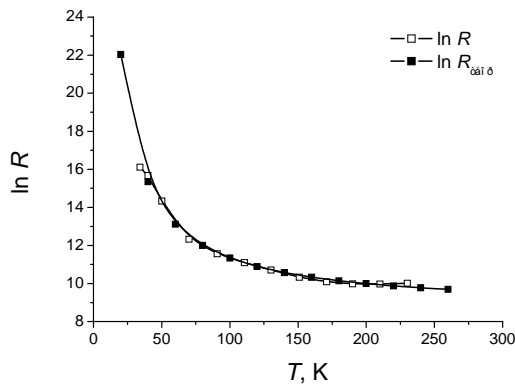


Рис. 3. Експериментальна (точки) та теоретично розрахована (суцільна лінія) залежність $\ln R$ від температури для НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0,03$).

$$\frac{p_0(N_A, N_D, \Delta E_A, T_2)}{p_0(N_A, N_D, \Delta E_A, T_0)} = \left(\frac{T_2}{T_0}\right)^{(\beta-\alpha)} \quad (11a)$$

$$\frac{p_0(N_A, N_D, \Delta E_A, T_3)}{p_0(N_A, N_D, \Delta E_A, T_0)} = \left(\frac{T_3}{T_0}\right)^{(\beta-\alpha)} \quad (11b)$$

Корені цієї системи " N_A , N_D , a ", визначені в середовищі MathCAD, для досліджуваного кристала мають такі значення:

$$N_A \cong 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}, \quad N_D \cong 0,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}, \quad a = -0,135.$$

Для розрахунків використовувалась відносна ефективна маса дірок $m_p^* = 0,37$ [6].

Значення степеневого показника $a = -0,135$ свідчить про те, що в досліджуваному зразку рухливість носіїв заряду має таку температурну залежність:

$$U(T) = U_0 \cdot T^{-0,135} \quad (12)$$

Таке відношення може мати місце в кристалах із змішаним розсіюванням на іонізованих домішках і на акустичних фонах кристалічної ґратки. При змішаному розсіюванні рухливість носіїв заряду з великою імовірністю може описуватися формулою (12), яка має місце для досліджуваного кристала. Цей висновок підтверджується дослідженнями магнітоопору, для розрахунків якого необхідно знати закон дисперсії дірок.

Відомо, що досліджувані кристали мають складний закон дисперсії для дірок. Але, як показано в роботі [5], шляхом уведення т.зв.ефективної густини станів m_c^* для носіїв заряду цей складний закон дисперсії можна апроксимувати простим параболічним законом дисперсії з тією самою ефективною масою m_c^* . В цьому випадку для невироджених носіїв заряду відносно значення магнітоопору описується такою формулою:

$$\frac{\Delta R(B)}{R(0)} = \frac{I(0)}{I(B) \left[1 + \frac{\Pi(B)^2}{I(B)^2} (U_r B)^2 \right]} - 1 \quad (13)$$

В цій формулі використані такі позначення:

$$I(B) = \int_0^\infty \frac{x^{r+1} \exp(-x)}{(1 + (U_r B)^2 x^{2r-1})} dx$$

$$\Pi(B) = \int_0^\infty \frac{x^{2r+1/2} \exp(-x)}{(1 + (U_r B)^2 x^{2r-1})} dx \quad I(0) = \int_0^\infty x^{r+1} \exp(-x) dx$$

Тут r – показник розсіювання, який дорівнює 2 для розсіювання на іонізованих домішках, а U_r – відома температурна функція. Рухливість носіїв заряду пропорційна цій функції.

Розрахований за цією формулою магнітоопір досліджуваного зразка показує, що магнітне поле в ньому є слабким, тобто $(U_r B)^2 < 1$, і що при низьких температурах (20÷45) К реалізується розсіювання носіїв заряду на іонізованих домішках. Результати таких розрахунків показані на рис. 2 (пунктирні лінії). Вони дуже добре збігаються з експериментальними даними (рис. 2, суцільні лінії), одержаними при температурі $T < 40$ К.

З підвищенням температури механізм розсіювання змінюється і переходить в змішане розсіювання на іонізованих домішках і акустичних фонах кристалічної ґратки, яке і приводить до формули (12).

Знаючи концентрацію акцепторів, їх енергію активації та концентрацію донорів, за формулами (4) і (4a) була розрахована концентрація дірок в цьому кристалі.

Результати таких розрахунків подані на рис. 4. Вони показують, що дірки в досліджуваному кристалі невироджені, а їх концентрація в досліджуваному інтервалі температури змінюється в границях $(1,38 \cdot 10^{11} - 4,63 \cdot 10^{16}) \text{ см}^{-3}$. Енергія активації акцепторів E_a , визначена за даними цього графіка в середовищі MathCAD, дорівнює 0,022 еВ, а функція (4a) в досліджуваному інтервалі температури майже постійна.

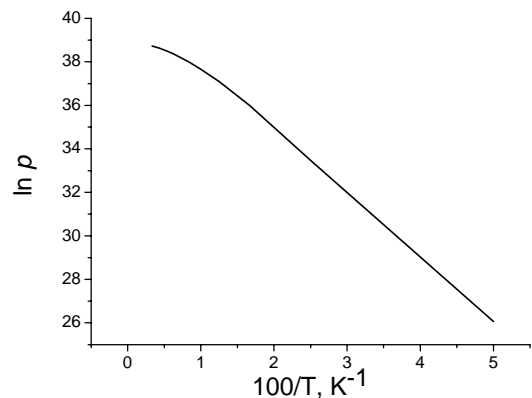


Рис. 4. Залежність логарифма концентрації дірок від оберненої температури для НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0,03$).

Висновки

Проведені вимірювання і розрахунки показали, що досліджувані кристали в температурному інтервалі (30÷300) К проявляють домішкову провідність р-типу з невиродженими дірками, які при низьких температурах (30÷40) К в основному розсіюються на іонізованих дефектах кристалічної ґратки. З підвищенням температури це розсіювання дірок ускладнюється і стає змішаним: на іонізованих дефектах і на теплових коливаннях кристалічної ґратки. В зв'язку з цим їх рухливість описується степеневу функцією від температури з показником $\alpha = -0,135$.

Застосування описаного в даній роботі методу

дозволяє за вимірною температурною залежністю опору визначити енергію активації та концентрацію легуючих домішок у кристалі. Основні параметри досліджуваного кристала такі: $\Delta E = 0,022$ eВ, $N_A \cong 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $N_D \cong 0,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Буджак Я.С. – д.ф.-м.н., проф. кафедри НПЕ;
Дружинін А.О. – д.т.н., проф., зав. кафедри НПЕ;
Островський І.П. – к.ф.-м.н., доцент кафедри „Телекомунікації”;
Ховерко Ю.М. – к.т.н., с.н.с. кафедри НПЕ;
Когут Ю.Р. – аспірант кафедри НПЕ.

- [1] A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, N.S.Liakh. Study of piezoresistance in $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ whiskers for sensor application // *Mater. Sci. Semicond. Process*, **8**, pp. 193-196 (2005).
- [2] А.О. Дружинін, О.М. Лавитська, С.С. Варшава, І.П. Островський, Н.С. Лях. Низькотемпературний транспорт носіїв заряду в складнолегованих ниткоподібних кристалах Si-Ge // *Вісник НУ “ЛП” “Електроніка”*, **423**, сс. 76-81 (2001).
- [3] В.С. Гарнык. Влияние характера рассеяния на время жизни неосновных носителей заряда в кремнии, легированном гафнием // *ФТП*, **28**, сс. 228-231 (1994).
- [4] A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii. Investigation of Si-Ge whiskers growth by CVD. // *Phys. Stat. Sol. (C)*, **1**, pp. 333-336 (2004).
- [5] Я.С. Буджак, І.Є. Лопатинський. *MathCAD в теорії термодинамічних та кінетичних властивостей кристалів*. Видавництво Національного університету “Львівська політехніка”, Львів. 188 с. (2002).
- [6] Я.С. Буджак, С.С. Варшава, І.П. Островський. Термо-ерс ниткоподібних кристалів Si-Ge // *Вісник НУ “ЛП” “Електроніка”*, **393**, сс. 60-64 (2000).

Ya.S. Budzhak, A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Yu.M. Khoverko, Iu.R. Kogut

Impurity Conductance Studies in SiGe <Hf, Pt> Whiskers

*Lviv Polytechnic National University, 1 Kotlyarevski st., 79013, Lviv, Ukraine,
e-mail: druzh@polynet.lviv.ua*

The resistance and magnetoresistance dependencies for Si-Ge<Hf, Pt> solid solution whiskers on temperature (30-300 K) and magnetic field (0-14T) were studied. A scattering of charge carriers was shown to occur on ionized impurities at low (30-50 K) temperatures and on acoustic phonons at higher temperatures. The impurity activation energy and concentrations were evaluated in the crystals.