

ТЕРМО-Е.Р.С. НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ Si-Ge

А. О. Дружинін, І. П. Островський, Н. С. Лях, С. М. Матвієнко
НУ “Львівська політехніка”, НДЦ “Кристал”
вул. Котляревського, 1, Львів, 79013, Україна
(Отримано 4 липня 2003 р; в остаточному вигляді — 7 червня 2004 р.)

Досліджено вплив деформації стиску та розтягу на характер температурних залежностей термо-е.р.с. у ниткоподібних кристалах (НК) твердих розчинів $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0.01 \div 0.05$) p -типу провідності легованих бором до концентрацій, що відповідають близькості до переходу метал-діелектрик (ПМД) в інтервалі температур ($4.2 \div 200$ К). Установлено, що поведінка коефіцієнта Зеебека в низькотемпературній ділянці істотно залежить від деформації: в недеформованих зразках з пониженням температури коефіцієнт Зеебека зменшується, а під дією деформації — збільшується, досягаючи максимальних значень при певній температурі, а далі знову зменшується. Величина та температурне положення максимуму коефіцієнта п'єзо-Зеебека залежить від рівня деформації та ступеня легування зразків. При наближенні до ПМД з діелектричного боку та при збільшенні деформації величина коефіцієнта п'єзо-Зеебека зростає (до 20 мВ/К), а положення максимуму зсувається в бік нижчих температур (від 30 до 4.2 К). Вивчено вплив високих магнетних полів до 14 Тл на поведінку п'єзо-термо-е.р.с. при температурі 4.2 К. Виявлено квадратичну залежність коефіцієнта п'єзо-Зеебека від магнетного поля.

Ключові слова: ниткоподібні кристали, перехід метал-діелектрик, термо-е.р.с.

PACS number(s): 71.30.+h

I. ВСТУП

Дослідження термо-е.р.с. у напівпровідниках у різних температурних та концентраційних діапазонах є актуальною проблемою, особливо, в низькотемпературній ділянці, що докладно вивчено в літературі. Можна відзначити дві характерні особливості температурних залежностей коефіцієнта Зеебека (α): 1) наявність максимуму, температурне положення якого із забрудненням кристалів зміщується від 10 до 100 К, при цьому абсолютна величина α зменшується; 2) різке зменшення α в ділянці стрибкової провідності; деколи спостерігається зміна знака коефіцієнта Зеебека. Так, максимум температурних залежностей коефіцієнта Зеебека спостерігали в [1] у широкому концентраційному діапазоні ($3.5 \times 10^{16} \div 3 \times 10^{18} \text{см}^{-3}$) з обох боків ПМД. У працях [2] для Si та [3] для Ge проведено фундаментальні дослідження термо-е.р.с. для обох типів провідності в широкому інтервалі температур до 1000 К, де при низьких температурах, залежно від рівня легування, спостерігали зміну знака або зменшення коефіцієнта Зеебека практично до нуля. Ці ефекти пояснювали захопленням носіїв заряду фононами. У праці [4] вивчали низькотемпературну термо-е.р.с. ($T = 1.4 \div 50$ К) для компенсованих напівпровідників p -Ge, легованих Ga ($N_a = 3 \times 10^{16} \text{см}^{-3}$), спостерігаючи різке зменшення коефіцієнта Зеебека в ділянці стрибкової провідності при температурах $5 \div 8$ К. Таку поведінку α пов'язували з внеском провідності по верхній зоні Габбарда, який зростає зі зниженням температури [4].

Для з'ясування механізмів переносу носіїв заряду в напівпровідниках поблизу ПМД часто застосовують дію зовнішніх факторів — деформацію, магнетне поле. У працях [5, 6] досліджували вплив однові-

ної деформації на поведінку термо-е.р.с. у кремнію n - і p -типів провідності відповідно. Однак такі дослідження проведено лише в ділянці високих температур ($T \geq 300$ К) [7].

Метою нашої роботи було дослідити вплив деформації та магнетного поля на поведінку термо-е.р.с. у ниткоподібних кристалах твердих розчинів Si-Ge p -типу провідності з різними рівнями легування поблизу ПМД в ділянці низьких температур ($4.2 \div 200$ К).

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

НК твердого розчину Si-Ge вирощували в закритій бромідній системі методом хемічно-транспортних реакцій із вихідних Si і Ge з використанням золота як ініціатора росту. Концентрацію Ge в шихті змінювали від 1 до 5 мол.%. Уміст Ge у кристалах контролювали за допомогою методу мікрозондового аналізу. Встановлено, що молярний уміст Ge у вирощених НК становив $0.01 \div 0.05$. Для досліджень вибирали НК довжиною $10 \div 12$ мм та ефективним діаметром $50 \div 80$ мкм. Контакти створювали електроімпульсним приварюванням платинової мікродротини діаметром 30 мкм.

Для проведення експериментів було відібрано ряд партій НК, легованих бором до концентрацій, що відповідають близькості до ПМД ($N_c = 5 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$) з діелектричного боку з різними рівнями легування:
п. 2 — $\rho_{300} = 0.025$ Ом·см, $N_a = 10^{18} \text{см}^{-3}$ ($x = 0.05$);
п. 7 — $\rho_{300} = 0.018$ Ом·см, $N_a = 4 \times 10^{18} \text{см}^{-3}$ ($x = 0.01$).

Деформацію зразків створювали в напрямку росту кристалів $\langle 111 \rangle$ за рахунок різниці коефіцієнтів термічного розширення (КТР) твердого розчину Si-Ge та матеріалу підкладок, на яких закріплювалися

НК, при охолодженні до температури рідкого гелію. Використовували мідну, алюмінієву та кварцову підкладки. Величини деформацій НК для різних підкладок при $T = 4.2$ К становили: мідь $\varepsilon = -3.81 \cdot 10^{-3}$, алюміній $\varepsilon = -4.4 \cdot 10^{-3}$ та кварц $\varepsilon = +4.7 \cdot 10^{-4}$. Зразки піддавали як деформації розтягу (кварцова підкладка), так і деформації стиску (алюмінієва та мідна підкладки).

Ефект п'єзо-Зеебека в НК твердого розчину Si-Ge досліджували за допомогою чотириконтактного методу в температурному діапазоні $4.2 \div 200$ К. При цьому пару контактів з одного боку кристала використовували як гілку розігріву, за допомогою якої створювався градієнт температури між іншою парою контактів, на яких вимірювалася термо-е.р.с. Температуру гарячого кінця визначали, вимірюючи опір зразка та враховуючи його температурну залежність $R(T)$.

Вплив сильних магнетних полів на поведінку коефіцієнта п'єзо-Зеебека досліджували за допомогою біттерівського магнету, який (при температурі рідкого гелію) забезпечував зміну поля в діапазоні 0–14 Тл.

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Температурні залежності коефіцієнта Зеебека вимірювали в інтервалі температур ($4.2 \div 300$ К). На

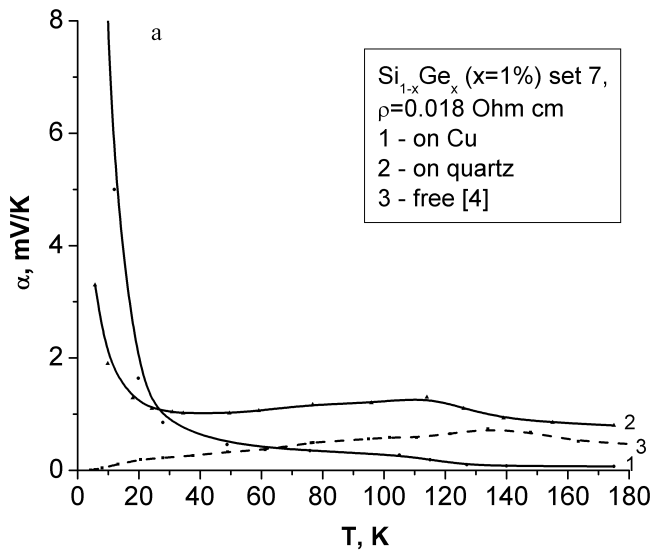


рис. 1а зображено залежності $\alpha(T)$ для зразків п. 7 ($\rho_{300} = 0.018$ Ом·см) при деформації стиску (крива 1) та розтягу (крива 2), а також для порівняння з літературними даними наведено експериментальну криву 3 для вільних зразків Ge з концентрацією акцепторної домішки, близької до ПМД [1]. На рис. 1б зображено температурні залежності коефіцієнта п'єзо-Зеебека НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ для менш легуваних зразків п. 2, ($\rho_{300} = 0.025$ Ом·см), що піддавалися деформації стиску (мідна та алюмінієва підкладки).

Порівнявши ці два рисунки, можна зробити висновок про вплив ступеня легування на поведінку коефіцієнта Зеебека в НК: для менш легуваних зразків (партія 2) при деформації стиску спостерігається максимум коефіцієнта п'єзо-Зеебека при температурі 30 К (рис. 1б), тоді як при збільшенні рівня легування (партія 7) досягаються значно вищі значення коефіцієнта Зеебека при температурі 4.2 К; можна припустити, що максимум коефіцієнта термо-е.р.с. з'явиться при нижчих температурах.

Про вплив рівня деформації на коефіцієнт Зеебека можна судити на основі аналізу рис. 1б. Збільшення рівня деформації (при переході від мідної до алюмінієвої підкладки) приводить до зростання коефіцієнта термо-е.р.с. від 4 мВ/К до 20 мВ/К. Варто зауважити, що при деформації розтягу спостерігаються значно вищі значення коефіцієнта п'єзо-Зеебека, ніж при стиску (рис. 1а).

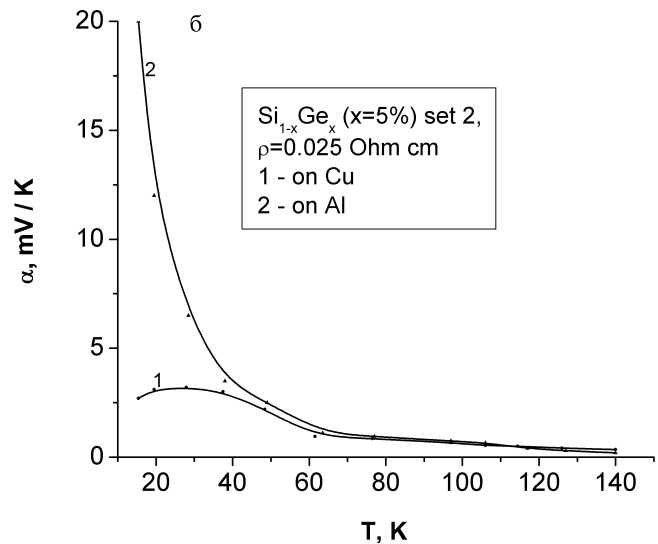


Рис. 1. Температурна залежність коефіцієнта Зеебека НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: а) $x = 0.01$, п.7, $\rho_{300} = 0.018$ Ом·см, деформованих підкладками: 1 — мідна; 2 — кварцова; 3 — недеформована [4]; б) $x = 0.05$, п.2, $\rho_{300} = 0.025$ Ом·см, деформованих підкладками: 1 — мідна; 2 — алюмінієва.

Проаналізувавши хід кривих на рис. 1а і рис. 1б, можна відзначити, що поведінка коефіцієнта Зеебека при впливі деформації істотно відрізняється в низькотемпературній ($4.2\text{--}40$ К) та високотемпературній ($40\text{--}200$ К) ділянках:

– при високих температурах ($T > 40$ К) коефіцієнт Зеебека збільшується при деформації розтягу (кварц); зменшується при деформації стиску (мідь). Так, при деформації стиску (до $-3.8 \cdot 10^{-3}$) спостерігається зменшення коефіцієнта термо-е.р.с. порівняно

з вільним зразком від 1 до 0.6 мВ/К (п.2, 77 К), а при деформації розтягу ($\varepsilon = +4.4 \cdot 10^{-4}$) — його суттєве збільшення (до 1.6 мВ/К при 77 К). На температурній залежності коефіцієнта Зеебека (рис. 1а) спостерігається максимум в ділянці температур, близьких до 110 К як на вільному, так і на деформованому кварцевою підкладкою зразках. Цей ефект відомий у літературі [1, 8] і пов'язаний з фононним захопленням носіїв, яке приводить до зростання термо-е.р.с.

— при низьких температурах поведінка коефіцієнта Зеебека у вільному та деформованих зразках істотно відрізняється. У вільному зразку зі зниженням температури коефіцієнт Зеебека монотонно спадає (рис. 1а). Натомість коефіцієнт п'єзо-Зеебека зі зменшенням температури різко зростає і при $T = 4.2$ К для зразка, деформованого мідною підкладкою, досягає 25 мВ/К, що на два порядки вище порівняно з літера-

турними даними для вільного зразка [1]. Це, ймовірно, пояснюється тим, що деформація суттєво змінює густину станів у верхній та нижній зонах Габбарда, яка сильно залежить від температури.

Слід відзначити виявлену якісну подібність температурної поведінки коефіцієнта п'єзо-Зеебека та коефіцієнта тензочутливості. Для порівняння на рис. 2а і рис. 2б наведено температурні залежності коефіцієнта тензочутливості для згаданих партій НК. Аналіз кривих рис. 1 та 2 показав, що в ділянці температур $T > 40$ К спостерігаємо класичну поведінку п'єзоопору та п'єзотермо-е.р.с.: опір та коефіцієнт Зеебека НК збільшуються при деформації розтягу і зменшуються при деформації стиску. При низьких температурах виявлено аномальний ефект — опір та коефіцієнт Зеебека НК істотно зростає незалежно від знака деформації.

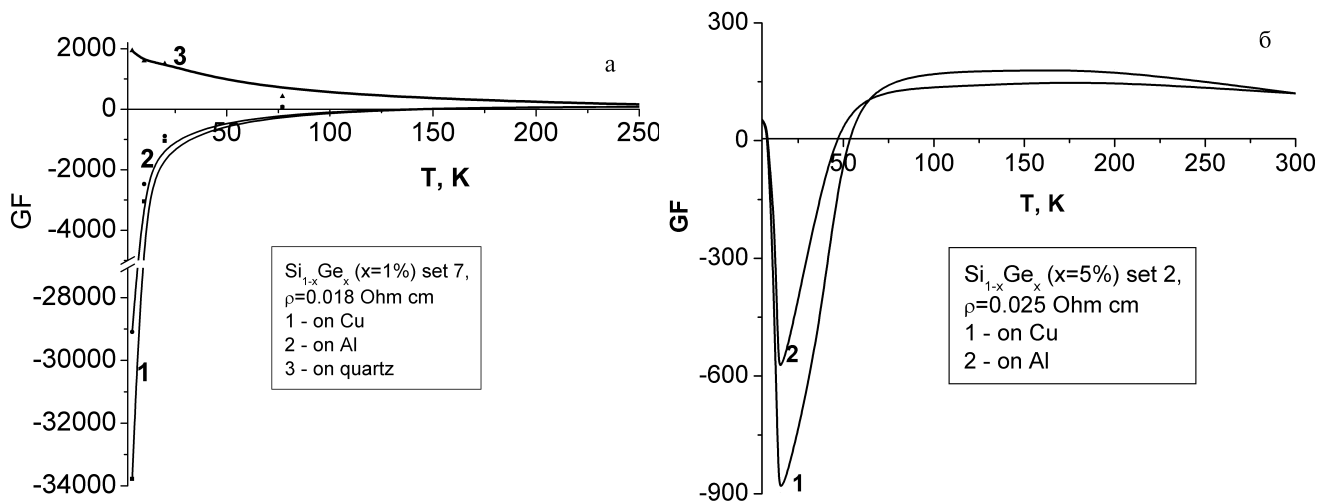


Рис. 2. Температурна залежність коефіцієнта тензочутливості НК $Si_{1-x}Ge_x$: а) $x = 0.01$ п.7, ($\rho_{300} = 0.018$ Ом×см), деформованих підкладками: 1 — мідна; 2 — алюмінієва; 3 — кварцова; б) $x = 0.01$, п.2, $\rho_{300} = 0.025$ Ом×см, деформованих підкладками: 1 — мідна; 2 — алюмінієва.

Температурна залежність коефіцієнта п'єзо-Зеебека (як і температурна залежність коефіцієнта тензочутливості [9]) — це крива з максимумом (однак максимум на залежностях рис. 1а є при температурі $T < 4.2$ К). Зі зменшенням концентрації легуючої домішки, тобто при віддаленні від ПМД, з діелектричного боку спостерігаємо зміщення максимуму в ділянку вищих температур, а також зменшення його абсолютної величини як для коефіцієнта тензочутливості [9] (рис. 2б), 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 є при температурі ~ 30 К, а його абсолютна величина становить ~ 4 мВ/К.

Виявлена аналогія температурної поведінки коефіцієнтів п'єзо-Зеебека та тензочутливості вказує на однаковий механізм п'єзо ефектів в НК Si-Ge.

Також досліджено вплив магнетного поля (рис. 3) на поведінку коефіцієнта п'єзо-Зеебека для зразків, легованих до концентрацій, що відповідають близькості до ПМД (партія 7).

Як видно з рисунка, у всьому діапазоні магнетних полів ($0 \div 14$ Тл) коефіцієнт Зеебека збільшується для зразків, що піддавались деформації розтягу (кварц), а залежності коефіцієнта п'єзо-Зеебека від магнетного поля мають квадратичний характер.

У зразках InSb, де спостерігається сильна електрон-фононна взаємодія, відомі осциляції термо-е.р.с. у магнетному полі, які пов'язані з резонансним розсіюванням носіїв заряду на фонах. У наших дослідженнях це явище не спостерігається, що, очевидно, свідчить про слабку взаємодію носіїв заряду з фонами в НК при температурі 4.2 К.

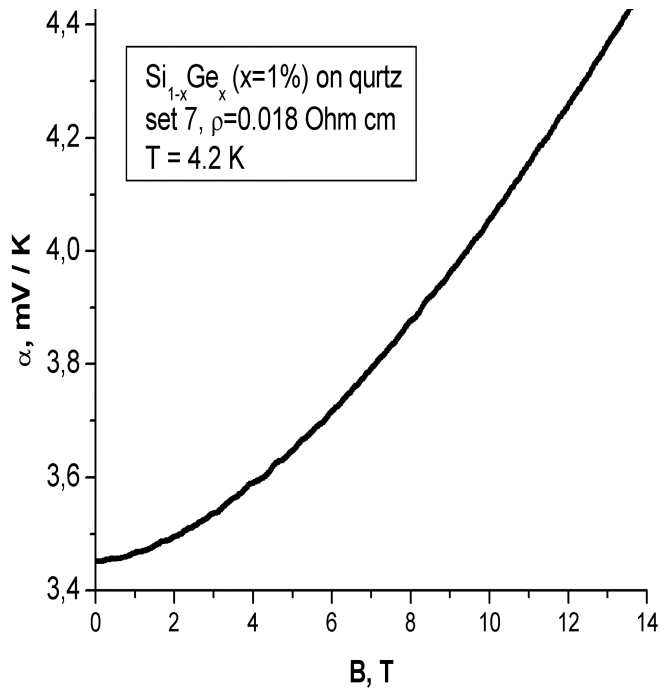


Рис. 3. Залежність коефіцієнта Зеебека від магнетного поля для НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0.01$) п.7, $\rho_{300} = 0.018 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, деформованого кварцовою підкладкою.

IV. ВИСНОВКИ

Досліджено вплив деформації на поведінку термо-е.р.с. у ниткоподібних кристалах твердого розчину $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0.01 \div 0.05$) p -типу провідності в температурному інтервалі $4.2 \div 200 \text{ K}$. Установлено, що в ділянці температур $T > 40 \text{ K}$ спостерігається класична поведінка п'єзоопору та п'єзотермо-е.р.с.: опір та коефіцієнт Зеебека НК збільшується при деформації розтягу і зменшується при деформації стиску. При низьких температурах виявлено аномальний ефект — опір та коефіцієнт Зеебека НК істотно зростає незалежно від знака деформації. Так, при $T = 4.2 \text{ K}$ 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 Габбарда.

Установлено, що зі збільшенням ступеня легування НК коефіцієнт термо-е.р.с. зменшується від 1 мВ/К (п. 2, $N_a = 10^{18} \text{ см}^{-3}$) до 0.4 мВ/К (п. 7, $N_a = 4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$) при температурі рідкого азоту.

Виявлені особливості п'єзоелектричних ефектів при криогенних температурах у НК Si-Ge можна використати для створення високочутливих сенсорів деформації.

[1] А. Т. Лончаков, И. М. Цидильковский, Г. А. Матвеев, Физ. техн. полупр. **22**, 839 (1988).
 [2] Т. Н. Geballe, G. W. Hull, Phys. Rev. **98**, 940 (1955).
 [3] Т. Н. Geballe, G. W. Hull, Phys. Rev. **94**, 1134 (1954).
 [4] А. Г. Andreev *et al.*, Phys. Status Solidi (B) **205**, 381 (1998).
 [5] Л. И. Анатычук, В. Д. Искра, Физ. техн. полупр. **1**, 1263 (1967).

[6] А. О. Дружинин, Ю. М. Панков, І. Й. Мар'ямова, Ю. М. Ховерко, Вісник ДУ "ЛП" **397**, 117 (2000).
 [7] Н. Р. R. Frederikse, Phys. Rev. **92**, 248 (1953).
 [8] А. Г. Андреев, А. Г. Забродский, И. П. Звягин, С. В. Егоров, Физ. техн. полупр. **31**, 1174 (1997).
 [9] А. О. Дружинин, О. М. Лавитська, І. П. Островський, Н. С. Лях, Вісник НУ ЛП "Електроніка" **455**, 126 (2002).

THERMO-EMF IN Si-Ge SOLID SOLUTION WHISKERS

A. A. Druzhinin, I. P. Ostrovskii, N. S. Liakh, S. M. Matvienko
 National University "Lvivska Politechnika",
 1 Kotlyarewski St., Lviv, 79013, Ukraine

An influence of strain on the character of temperature dependences for thermo-e.m.f. in p -type $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0.01 \div 0.05$) solid solution whiskers with boron-impurity concentration closed to metal-insulator transition (MIT) in the temperature range of $4.2 \div 200 \text{ K}$ has been investigated. The behaviour of Seebeck coefficient at low temperature range is shown to change substantially under strain. In unstrained samples at temperature decrease Seebeck coefficient is down, while under strain it rises reaching maximum at certain temperatures and then it drops again. The magnitude and temperature position of Seebeck coefficient maximum depend on strain and doping levels. At the approach to MIT from dielectric side and at strain increasing the value of piezo-Seebeck coefficient rises (up to 20 мВ/К), while the position of maximum shifts to a low temperature range (from 30 to 4.2 K). Besides, the influence of high magnetic fields (up to 14 T) on the behaviour of piezo-thermo-e.m.f. at 4.2 K has been studied. A quadratic dependence of piezo-Seebeck coefficient on the magnetic field was observed.