ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 2 (2006) С. 212-216

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 2 (2006) P. 212-216

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

Я.С. Буджак, А.О. Дружинін, І.П. Островський, С.М. Матвієнко

Перенос носіїв заряду в легованих ниткоподібних кристалах твердих розчинів Si-Ge

НУ "Львівська політехніка", НДЦ "Кристал", вул. Котляревського, 1,
Львів, Україна, 79013 e-mail: druzh@polynet.lviv.ua

В роботі досліджено поведінку коефіцієнта Зеєбека в ниткоподібних кристалах твердих розчинів $Si_{1-x}Ge_x$ (x = 0,01 - 0,05) в магнітному полі з індукцією 0-14 Тл в інтервалі температур 4,2 - 300 К. Проведено аналіз одержаних результатів вимірювань з урахуванням процесу екранування потенціалів домішкових атомів носіями зарядів та ефекту захоплення носіїв акустичними фононами.

Ключові слова: ниткоподібні кристали, коефіцієнт Зеєбека, механізми розсіювання, низькі температури, магнітні поля.

Стаття поступила до редакції 07.07.2005; прийнята до друку 15.12.2005

Вступ

Вивченню провідності по домішковій зоні в ниткоподібних кристалах (НК) твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ присвячено ряд робіт [1-5]. В цих роботах наведені результати експериментальних досліджень поведінки стрибкової провідності, магнітоопору, термо-е.р.с. у кристалах за низьких температур 4,2 - 50 К. Виявлені ефекти гігантського п'єзоопору [1], аномального позитивного та від'ємного магнітоопору [2], встановлені специфічні особливості поведінки коефіцієнта Зеєбека та п'єзо-Зеєбека [3-5]. До таких особливостей слід віднести наявність максимуму на температурних залежностях коефіцієнта Зеєбека α у недеформованих зразках та відсутність температурної залежності α в широкому інтервалі температур 20 - 100 К при їх деформації стиску. Пояснення вищезгаданих ефектів носить в основному феноменологічний характер, за винятком роботи [5], в якій виконані розрахунки коефіцієнта Зеєбека НК Si-Ge з врахуванням екранування домішкових атомів носіями струму. Для з'ясування механізму розсіювання носіїв заряду в таких кристалах за низьких температур цікаво було б дослідити вплив магнітного поля на характер температурних залежностей коефіцієнта Зеєбека, оскільки поведінка коефіцієнта Зеєбека НК Si-Ge в магнітному полі раніше не вивчалася.

В роботі проведене вивчення переносу носіїв заряду в легованих НК твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ (x = 0,01 - 0,05) в інтервалі температур 4,2 - 300 К. Для з'ясування механізму розсіювання носіїв заряду у кристалах проводилося дослідження поведінки коефіцієнта Зеєбека в магнітному полі з індукцією 0 - 14 Тл. Одержані результати пояснені на основі врахування двох факторів: екранування домішкових атомів носіями струму та захоплення носіїв заряду фононами.

I. Експеримент

Ниткоподібні кристали твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ вирощувались методом хімічних транспортних реакцій в закритій бромідній системі [6]. Склад твердого розчину контролювався методом мікрозондового аналізу і становив від 1 до 5 ат. %. Досліджувалися кристали з діелектричного боку переходу метал-діелектрик: легування зразків здійснювалося бором в процесі їх росту до концентрацій 10^{17} - $2\cdot10^{18}$ см$^{-3}$. Діаметр НК змінювався в межах 30 - 40 мкм, а їх довжина – 12 - 15 мм.

Коефіцієнт Зеєбека вимірювали чотирьохконтактним методом в температурному інтервалі 4,2 - 300 К за методикою [4]. Дослідження магнітоопору та коефіцієнта Зеєбека в поперечному магнітному полі виконувалися на біттерівському магніті з індукцією поля 0 - 14 Тл.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Результати досліджень коефіцієнта Зеєбека та магнітопору НК твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ (x = 0,01 - 0,05) наведені на рис. 1,2. Температурні залежності

коефіцієнта Зеєбека та опору зразків наведені на рис. 3,4.

Оскільки радіус досліджуваних кристалів (~ 20 мкм) сильно перевищує борівський радіус електрона домішкових атомів, то з великою достовірністю можна вважати, що термоелектричні властивості НК описуються рівняннями справедливими для масивних зразків [7].

Вимірювання, які описуються рисунками 1 і 2 упевнено показують, що магнітне поле з індукцією в інтервалі (1 - 12) Тл не є класично сильним, тобто $(uB)^2 \sim 1$, де u – рухливість носіїв зарядів, оскільки в сильних магнітних полях згідно з теорією кінетичних властивостей кристалів, коефіцієнт Зеєбека та питомий опір у свої залежності від магнітної індукції виходять на стаціонарні значення, тоді як на рисунках таких значень не спостерігається.

Для опису вимірювань, які приведені на рисунках 3 і 4, використаємо елементи теорії властивостей домішкових кристалів в області домішкової провідності, коли в кристалах ще немає власних електронних переходів. В даному випадку це дуже імовірно, тому що досліджування виконувались при досить низьких температурах, а досліджувані кристали мають ширину забороненої зони енергії $E_g \sim 1{,}2$ еВ. Тому власні електронні переходи при таких температурах в загальній провідності кристала відіграють дуже малу роль.

В ізотропних кристалах з домішковою провідністю концентрація носіїв струму n, електропровідність σ та коефіцієнт Зеєбека α описуються такими загальними формулами [8]:

$$n = \int_0^\infty G(\varepsilon)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)d\varepsilon, \qquad (1)$$

$$\sigma = \int_0^\infty \sigma_\varepsilon(\varepsilon)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)d\varepsilon, \qquad (2)$$

$$\alpha = \frac{k}{2e}\left\{\frac{\int_0^\infty \frac{\varepsilon}{kT}\sigma_\varepsilon(\varepsilon)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)d\varepsilon}{\int_0^\infty \sigma_\varepsilon(\varepsilon)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)d\varepsilon} - \mu^*\right\}. \qquad (3)$$

В цих формулах k – постійна Больцмана, e – величина заряду електрона, $z = \pm 1$ – знак заряду носія струму, μ^* – приведений хімічний потенціал, $f_0(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1}$ – функція Фермі-Дірака.

Крім цього, в цих формулах введені такі

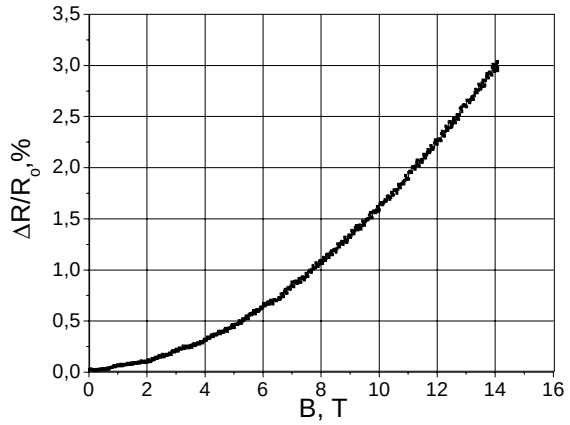

Рис. 1. Залежність магнітоопору НК Si-Ge від індукції магнітного поля (T = 4,2 K).

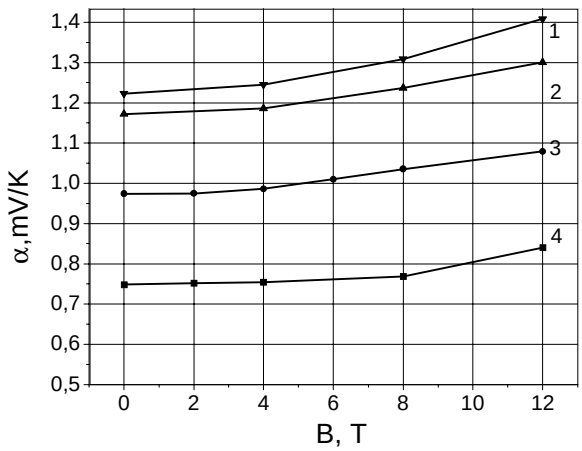

Рис. 2. Залежності коефіцієнта Зеєбека НК Si-Ge від індукції магнітного поля при фіксованих температурах: 1 – T = 110 K; 2 – T = 94 K; 3 – T = 77 K; 4 – T = 44 K.

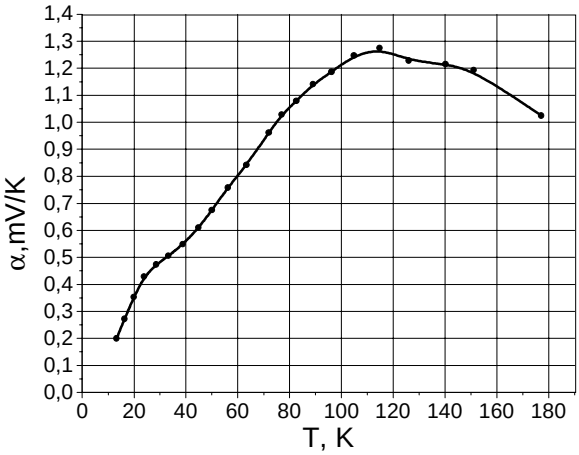

Рис. 3. Залежність коефіцієнта Зеєбека від температури НК Si-Ge.

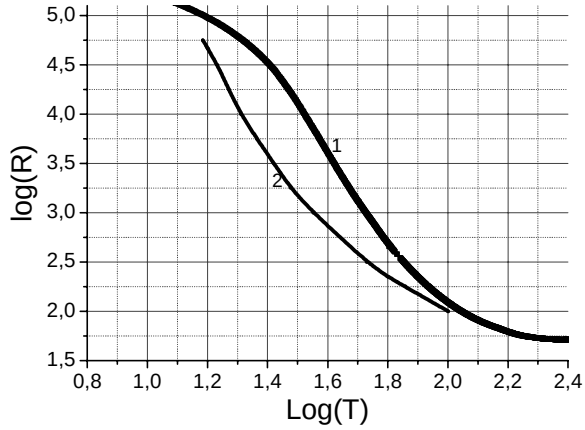

Рис. 4. Залежності опору НК Si-Ge від температури: 1 – експериментальні дані; 2 – розрахункові результати для модельного зразка з врахуванням ефекту захоплення носіїв заряду фононами.

позначення

$$G(\varepsilon)=\int_0^{\varepsilon} g(\varepsilon)d\varepsilon, \qquad (4)$$

$$g(\varepsilon)=\oint \frac{d\varepsilon}{\left|\nabla_{\vec{p}}\varepsilon(\vec{p})\right|}, \qquad (5)$$

$$\sigma_{\varepsilon}(\varepsilon)=eG(\varepsilon)u^{(r)}(\varepsilon), \qquad (6)$$

де $g(\varepsilon)$ – густина енергетичних рівнів в дозволеній зоні енергії, а у формулі (5) поверхневий інтеграл береться по поверхні постійної енергії, яка задається законом дисперсії

$$\varepsilon_{\vec{p}}=\varepsilon(\vec{p}), \qquad (7)$$

$\vec{p}$ – квазіімпульс носія заряду.

Величина $\sigma_{\varepsilon}(\varepsilon)$ – це неусереднена електропровідність групи $G(\varepsilon)$ носіїв заряду, $u^{(r)}(\varepsilon)$ – їх неусереднена рухливість. Вона описує вплив механізмів розсіювання носіїв зарядів на дефектах кристалічної гратки на величину кінетичних властивостей кристалів.

Результати розрахунків за формулами (1)-(6) сильно залежать від закону дисперсії (7).

В досліджуваних кристалах валентна зона має складну структуру. Проте, як показано в роботі [9], введення відповідної ефективної маси густини станів m^*_{dp}, яка дорівнює $m^*_{dp}=0,59$, дає можливість описувати дірковий газ у валентній зоні простим параболічним законом

$$\varepsilon_p=\frac{p^2}{2m^*_{dp}}. \qquad (7a)$$

Це сильно спрощує розрахунки за формулами (4) – (6), але тоді формула (2) стає лише слабо наближеною в порівнянні з точною.

Для діркового газу із законом дисперсії (7а) величини g(ε) та $u^{(r)}(\varepsilon)$ мають такі значення

$$g(\varepsilon)=\frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2\pi m^*_{dp}}{h^2}\right)^{3/2}\varepsilon^{1/2}, \qquad (8)$$

$$u^{(r)}(\varepsilon)=u_0^{(r)}(T)\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{r-\frac{1}{2}}, \qquad (9)$$

де $u^{(r)}(T)$ – функція температури і r – показник розсіювання залежить лише від механізму розсіювання носіїв зарядів на дефектах кристалічної гратки. Так, наприклад, r = 0 для розсіювання носіїв зарядів на акустичних фононах; r = 1 – для розсіювання на оптичних фононах вище температури Дебая, r = 2 – для розсіювання на іонізованих домішках.

В зв'язку з цим тепер загальні формули (1) – (3) мають такий конкретний вигляд:

$$n=\frac{8}{3\sqrt{\pi}}\left(\frac{2\pi m^*_{dp}kT}{h^2}\right)^{3/2}\int_0^{\infty}x^{3/2}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial x}\right)dx, \qquad (10)$$

$$\sigma=enu_0^{(r)}(T)\frac{\int_0^{\infty}x^{r+1}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial x}\right)dx}{\int_0^{\infty}x^{3/2}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial x}\right)dx}, \qquad (11)$$

$$\alpha=\frac{k}{2e}\left\{\frac{\int_0^{\infty}x^{r+2}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial x}\right)dx}{\int_0^{\infty}x^{r+1}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial x}\right)dx}-\mu x\right\}. \qquad (12)$$

Аналіз експериментальних даних, які приведені на рис. 2, з великою упевненістю показує, що в досліджуваному кристалі дірки в основному розсіюються на акустичних коливаннях кристалічної гратки. Бо лише таке розсіювання в області класично несильних магнітних полів ($(uB)^2 \sim 1$) може забезпечити досить помітну тенденцію зростання коефіцієнта Зеєбека при посиленні магнітного поля. Всі інші механізми з ростом магнітного поля приводять до зменшення цього коефіцієнта.

Для розсіювання дірок на акустичних фононах показник розсіювання r = 0. В цьому випадку, як показують розрахунки за формулами (10), (12), їх концентрація в кристалі при 20 К порядку $n \sim 2,5\cdot10^{16}$ см$^{-3}$. Цей розрахунок показує, що досліджуваний кристал легований акцепторними домішками з концентрацією $N_a \geq n$. Крім того, загальний аналіз показує, що ці домішки мають мілкі акцепторні рівні. В зв'язку з цим, як показано в роботах [10,11], в кристалах легованих домішками з малими енергіями іонізації при певних умовах може мати місце ефект екранування домішкових атомів носіями струму. Це призводить до того, енергія іонізації домішок починає залежати від концентрації носіїв зарядів та температури. При певних умовах локальні енергетичні рівні можуть заходити в дозволені зони енергії, там утворювати так звані резонансні рівні, які при високих концентраціях домішок можуть зливатися в домішкові зони. Згідно з [10,11] умова виникнення домішкових зон описується такою нерівністю

$$\left(\frac{3}{2\pi N_a}\right)^{1/2}\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)\leq a_0\chi\left(\frac{m_0}{m^*_{dp}}\right), \qquad (13)$$

де m_0 – маса вільного електрона, a_0 – радіус атома водню, χ – діелектрична постійна кристала.

Для досліджуваного кристалу умова (13) не виконується. Тому ми маємо справу з локальними рівнями, які при певній температурі можуть ставати резонансними.

Розрахунки, які випливають із вимірювань коефіцієнта Зеєбека α (рис. 3), показують, що в досліджуваному зразку концентрація дірок в інтервалі температур (20 - 100) К зменшується на 3 порядки і змінюється від $n = 2,5\cdot10^{16}$ см$^{-3}$ до $n \sim 1,6\cdot10^{13}$ см$^{-3}$.

Таке різке зменшення концентрації носіїв струму з підвищенням температури є причиною швидкого зростання коефіцієнта Зеєбека α.

Як показано в роботі [11], така аномальна залежність концентрації від температури може

спостерігатись в напівпровідникових кристалах при умові екранування домішкових центрів носіями струму. Але при тих концентраціях, які спостерігаються в даному досліджуваному кристалі, цей ефект екранування відсутній.

Тому в нашому випадку ефект зменшення концентрації з підвищенням температури пов'язаний з відомим ефектом захоплення електронів фононами. Це означає, що внаслідок взаємодії дірок з низькотемпературними фононами вони локалізуються на дуже мілких акцепторних рівнях в забороненій зоні.

Проте, коли в кристалі вимірюють його електричний опір, то під дією температури та електричного поля, яке прикладається до кристала під час таких вимірювань, ці енергетичні рівні виснажуються і тоді кристал вже знову набуває типові властивості напівпровідників, тобто відбувається теплове зростання концентрації носіїв струму з підвищенням температури.

В загальному випадку електропровідність кристала описується формулою (11), яку ми перепишемо в такій формі

$$\sigma = enu^{(r)}(T). \qquad (14)$$

В цій формулі $u^{(r)}(T)$ – це рухливість носіїв зарядів, яка дорівнює:

$$u^{(r)}(T) = u_0^{(r)}(T)\frac{\int_0^\infty x^{r+1}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial x}\right)dx}{\int_0^\infty \alpha^{3/2}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial x}\right)dx}. \qquad (14a)$$

В досліджуваному зразку дірковий газ при температурі $T > 20$ К невироджений, а найбільш ймовірний механізм розсіювання дірок в кристалі в низькотемпературному інтервалі температури – це акустичні фонони. Тобто у формулі (14а) показник розсіювання r дорівнює нулю. При таких умовах дрейфова рухливість (14а) для $T > 20$ К описується таким відношенням:

$$u^{(r)}(T) \sim T^{-3/2}, \qquad (15)$$

а концентрація невироджених дірок в залежності від температури має типовий активаційний характер

$$n \sim e^{-\frac{E_A}{kT}}, \qquad (16)$$

де E_A – енергія активації електронів.

Отже, величина електричного опору досліджуваного зразка описується такою формулою

$$R = R_0 T^{3/2} e^{\frac{E_A}{kT}}. \qquad (17)$$

Тут R_0 – розмірна константа, яка залежить від природи кристала та його лінійних розмірів.

За нашими розрахунками $R_0 = 377{,}91$ Ом, а $E_A = 0{,}0084$ еВ.

На графіках рис. 4 показано співставлення експериментальних вимірювань опору R(T) (крива 1) з розрахунковими (крива 2). Із рисунка видно, що збіг цих даних досить задовільний, а це свідчить про адекватне пояснення результатів експериментальних вимірювань.

Висновки

В роботі проведене вивчення поведінки коефіцієнта Зеєбека НК твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ (x = 0,01 - 0,05) в інтервалі температур 4,2 - 300 К в магнітному полі з індукцією 0 - 14 Тл. На основі абсолютної величини коефіцієнта Зеєбека була визначена концентрація вільних носіїв $n \approx 2{,}5\cdot10^{16}$ см$^{-3}$ (T = 20 К). Також, встановлено, що вклад екранування потенціалів домішкових атомів носіями зарядів у таких кристалах є несуттєвий. Аналіз залежностей коефіцієнта Зеєбека НК Si-Ge від магнітного поля показав, що в температурній області 44 - 100 К переважаючим механізмом розсіювання носіїв заряду є розсіювання на акустичних фононах.

[1] A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, N.S. Liakh. Study of piezoresistance in GexSi1-x whiskers for sensor application // *Mater.Sci. Semicond. Process*, **8**(1-3), pp. 193-196 (2005).

[2] А.О. Дружинін, І.П. Островський, Н.С. Лях. Провідність і магнітоопір ниткоподібних кристалів Si-Ge в області переходу метал-діелектрик // *Вісник НУ "ЛП" "Електроніка"*, **454**, сс. 3-7 (2002).

[3] А.О. Дружинін, І.П. Островський, Н.С. Лях, С.М. Матвієнко. Деформаційно-стимульовані ефекти у ниткоподібних кристалах твердого розчину Ge-Si // *Вісник НУ "ЛП" "Електроніка"*, **482**, сс. 105-111 (2003).

[4] А.А. Дружинин, И.П. Островский, С.М. Матвиенко, Ю.Р. Когут. Датчик для измерения криогенных температур на основе нитевидных кристаллов Si-Ge // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*, **1**(55), сс. 26-27 (2005).

[5] Я.С. Буджак, А.О. Дружинін, І.П. Островський, С.М. Матвієнко. Ефект Зеєбека в сильно легованих ниткоподібних кристалах Si-Ge. // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(3), сс. 444-448 (2004).

[6] V.A. Voronin, I.I. Maryamova, A.S. Ostrovskaya. // *Cryst. Prop. and Prepar.*, **36-38**, pp. 340 (1991).

[7] Я.С. Буджак, А.А. Дружинин, И.П. Островский, Н.С. Лях. Термоэлектрические эффекты в нитевидных кристаллах германия // Термоэлектричество, 1, сс. 37-42 (2003).

[8] Я.С. Буджак, І.Е. Лопатинський. *MathCAD в теорії термодинамічних та кінетичних властивостей кристалів*. Л. Вид-во Національного університету "Львівська політехніка", 187 с. (2002).

[9] Я.С. Буджак, С.С. Варшава, І.П. Островський. Термо-е.р.с. ниткоподібних кристалів Si-Ge // *Вісник Державного університету "Львівська політехніка"*, **393**, сс. 60-64 (2000).

[10] Я.С. Буджак. Екранування домішкових атомів носіями струму та його вплив на властивості кристалів. // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(1), сс. 77-81 (2004).
[11] Я.С. Буджак. Ефект екранування в легованих кристалах // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка"*, **513**, сс. 112-117 (2004).

Ya.S. Budzhak, A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, S.M. Matvienko

Charge Carrier Transfer in Doped Si-Ge Solid Solution Whiskers

National university "Lvivska polytechnika", Sci.-Research Center "Crystal", Kotlyarevsky street 1, Lviv, Ukraine, 79013, e-mail: druzh@polynet.lviv.ua

In the paper Seebeck coefficient of $Si_{1-x}Ge_x$ (x = 0,01 - 0,05) whiskers in magnetic fields with intensity 0 – 14 T in temperature range 4,2 – 200 K was investigated. An analysis of the results obtained accounting screening of potential of impurity atoms by charge carriers as well as their scattering on acoustic phonons is provided.

Key words: whiskers, Seebeck coefficient, scattering mechanisms, low temperatures, magnetic fields**.**