

УДК 621.315.592.

ФІЗИЧНІ ОСНОВИ СТВОРЕННЯ СЕНСОРІВ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР НА БАЗІ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ Si-Ge

А. О. Дружинін, І. П. Островський, Ю. Р. Когут

НУ “Львівська політехніка”, НДЦ “Кристал”, вул. Котляревського, 1, Львів, 79013
тел. (032) 258-23-97, e-mail: druzh@polynet.lviv.ua

Анотація

ФІЗИЧНІ ОСНОВИ СТВОРЕННЯ СЕНСОРІВ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР НА БАЗІ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ Si-Ge

А. О. Дружинін, І. П. Островський, Ю. Р. Когут

Розглянуто особливості ефекту п'єзо-Зеебека в ниткоподібних кристалах (НК) твердого розчину $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0,01\div 0,03$) з концентрацією домішок поблизу переходу метал-діелектрик в інтервалі температур 4,2–300 К з метою використання цього ефекту для створення сенсорів температури. Показано, що в температурній області $T > 30\text{К}$ спостерігається класична поведінка п'єзо-термо-ерс — збільшення α при розтягу ($\epsilon=0\div +4,7\times 10^{-4}$) та зменшення при стиску ($\epsilon=0\div -4,3\times 10^{-3}$). В області низьких температур $T < 30\text{К}$ спостерігається аномальний ефект — збільшення коефіцієнта Зеебека незалежно від знаку деформації. Цей ефект ймовірно пов'язаний з істотною зміною густини станів домішкової зони (верхньої та нижньої зон Хаббарда) під впливом деформації. Комбінація класичної та некласичної поведінки п'єзо-термо-ерс при деформації стиску забезпечує незалежність коефіцієнта Зеебека НК від температури в широкому температурному інтервалі 20–120 К, що може бути використане при створенні сенсора для вимірювання різниці температур.

Ключові слова: ефект Зеебека, твердий розчин, ниткоподібний кристал, низькі температури.

The summary

PHYSICAL GROUND OF LOW TEMPERATURE SENSOR DESIGN BASED ON SI-GE WHISKERS

A. A. Druzhinin, I. P. Ostrovskii, Yu. R. Kogut

Physical aspects of piezo-Zeebeck effect observing in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0,01\div 0,03$) whiskers with impurity concentrations in the vicinity to metal-insulator transition in temperature range 4,2–300 К with aim of temperature sensor design were considered. Classical behaviour of thermo-emf was shown to observe in temperature range $T > 30\text{K}$ — increase of α at tension ($\epsilon=0\div +4,7\times 10^{-4}$) and its decrease at compression ($\epsilon=0\div -4,3\times 10^{-3}$). In low temperature range $T < 30\text{K}$ non-classical behaviour of thermo-emf was observed — increase of Seebeck coefficient independently on strain sign. The effect is likely caused by substantial change of state density in impurity band (upper and lower Hubbard's bands) at strain action. A combination of classical and non-classical behaviour of piezo-Seebeck effect at compression strain leads to independency of the whisker Seebeck coefficient on temperature in wide temperature range 20–120 К, which can be used for design of temperature difference sensors.

Key words: Seebeck effect, solid solution, whiskers, low temperatures.

Аннотация**ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ СЕНСОРОВ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР
НА БАЗЕ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ Si-Ge***А. А. Дружинин, И. П. Островский, Ю. Р. Когут*

Рассмотрены особенности эффекта пьезо-Зеебека в нитевидных кристаллах (НК) твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0,01\div 0,03$) с концентрацией примесей вблизи перехода метал-диэлектрик в интервале температур 4,2–300 К с целью использования этого эффекта для создания сенсоров температуры. Показано, что в температурной области $T > 30$ К наблюдается классическое поведение пьезо-термо-эдс — увеличение α при растяжении ($\varepsilon=0\div +4,7\times 10^{-4}$) и уменьшение при сжатии ($\varepsilon=0\div -4,3\times 10^{-3}$). В области низких температур $T < 30$ К наблюдается аномальный эффект — увеличение коэффициента Зеебека независимо от знака деформации. Этот эффект вероятно связан с существенным изменением плотности состояний в примесной зоне (верхней и нижней зонах Хаббарда) под воздействием деформации. Комбинация классического и неклассического поведения пьезо-термо-эдс при деформации сжатия обеспечивает независимость коэффициента Зеебека НК от температуры в широком температурном интервале 20–120 К, что может быть использовано для создания сенсора измерения разницы температур.

Ключевые слова: эффект Зеебека, твердый раствор, нитевидный кристалл, низкие температуры.

Вступ

Термоелектричні перетворювачі знаходять широке застосування в сенсорній техніці [1], зокрема для вимірювання температури в кліматичному діапазоні та в області вищих температур успішно використовувалися ниткоподібні кристали [2-4]. Тверді розчини Si-Ge в основному використовуються в області високих температур [5]. Однак, цікаво дослідити їх термоелектричні властивості при низьких температурах. Певні дослідження в цьому напрямі були зроблені раніше на НК Si-Ge [6,7], проте, основна увага в цих роботах зосереджувалася на прикладних аспектах впливу деформації на коефіцієнт Зеебека кристалів. Фізичні аспекти взаємодії деформаційного та термоелектричного ефектів в НК практично не обговорювалися.

Метою роботи було вивчення фізичних особливостей прояву ефекту п'єзо-Зеебека в НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0,01\div 0,03$) в інтервалі температур 4,2–300 К для створення сенсорів криогенних температур.

Експеримент

Ниткоподібні кристали твердого розчину Si-Ge вирощували методом хімічних транспортних реакцій в закритій бромідній системі з

використанням золота як ініціатора росту. Легування кристалів здійснювалося бором в процесі їх росту до концентрацій $(2-4)\times 10^{18}$ см⁻³ (досліджувалися кристали з діелектричного боку ПМД). Температура зони джерела становила 1250°C, а зони росту — 900°C. Склад твердого розчину $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ визначався методом мікро-зондового аналізу і знаходився в межах $x=0,01\div 0,03$. Діаметр кристалів складав ~40–50 мкм, довжина ~10–12 мм.

Отримані НК із платиновими контактами наклеювали за допомогою клею ВЛ-931 з температурою полімеризації 180°C на спеціально підібрані підкладки. У результаті охолодження зразків до криогенних температур за рахунок розходження коефіцієнтів термічного розширення підкладки і кристалів виникала їх деформація. Рівень деформації залежав від матеріалу обраних підкладок і змінювався в межах $-4,3\times 10^{-3}\div +4,7\times 10^{-3}$ відн. од.

Коефіцієнт Зеебека вимірювався за чотирьох контактною схемою у температурному інтервалі 4,2÷300 К. При цьому два контакти використовували як вітку розігріву (терморезистивна вітка), за допомогою якої створювався градієнт температури між двома іншими контактами, на яких вимірювалася термо-е.р.с (термоелектрична вітка). Температуру гарячого кінця визначали, вимірюючи опір терморез-

зистивної вітки і з огляду на її температурну залежність опору $R(T)$.

Результати експерименту та їх обговорення

Результати дослідження температурної поведінки коефіцієнта Зеебека НК $Si_{1-x}Ge_x$ ($x=0,01\div 0,03$) при зміні деформації в широких межах — $\varepsilon=-4,3\times 10^{-3}\div +4,7\times 10^{-4}$ наведені на рис. 1.

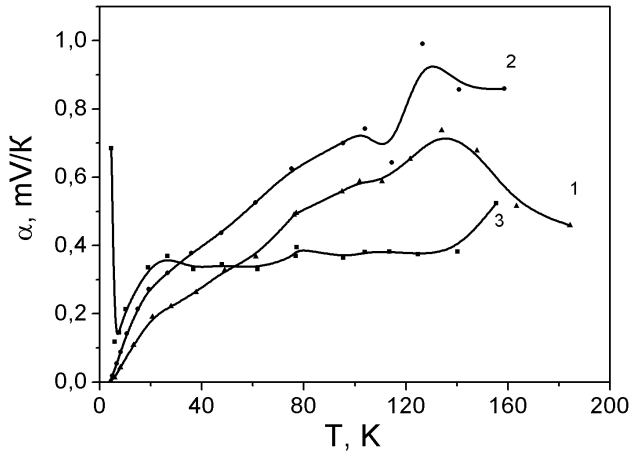


Рис. 1. Температурна залежність коефіцієнта Зеебека НК $Si_{1-x}Ge_x$ ($x=0,03$) при різних рівнях деформації: 1 — $\varepsilon=0$; 2 — $+4,7\times 10^{-4}$; 3 — $-4,3\times 10^{-3}$

Слід зазначити, що при відсутності деформації температурна залежність коефіцієнта Зеебека НК — це крива з максимумом поблизу $T\approx 100$ К. З фізичної точки зору наявність максимуму α на температурній залежності у вільних недеформованих зразках ймовірно пов'язана з дією ефекту фононного захоплення носіїв заряду [8]. Відомо, що температурне положення максимуму коефіцієнта Зеебека в напівпровідниках, зумовлене проявом такого ефекту, залежить від рівня легування кристалів і при його зростанні від $10^{14}cm^{-3}$ до $10^{19}cm^{-3}$ зміщується від 20 до 120 К. При цьому абсолютна величина α_{max} зменшується. Досліджувані нами НК Si-Ge мають високий рівень легування $n\approx(2\div 4)\times 10^{18}cm^{-3}$. При збільшенні вмісту легуючої домішки в НК від $2\times 10^{18}cm^{-3}$ до $4\times 10^{18}cm^{-3}$ спостерігається зміщення максимуму в бік вищих температур та зменшення абсолютної величини α_{max} (рис. 2), що підтверджує справедливості запропонованого пояснення температурної поведінки коефіцієнта Зеебека НК Si-Ge проявом ефекту фононного захоплення носіїв заряду. Деформація розтягу дещо підсилює цей ефект, що приводить

до зростання абсолютної величини максимуму коефіцієнта α (рис.1, крива 2). Деформація стиску очевидно сприяє зменшенню впливу ефекту фононного захоплення (рис.1, крива 3), що може бути наслідком зміни фононного спектру деформованого кристалу.

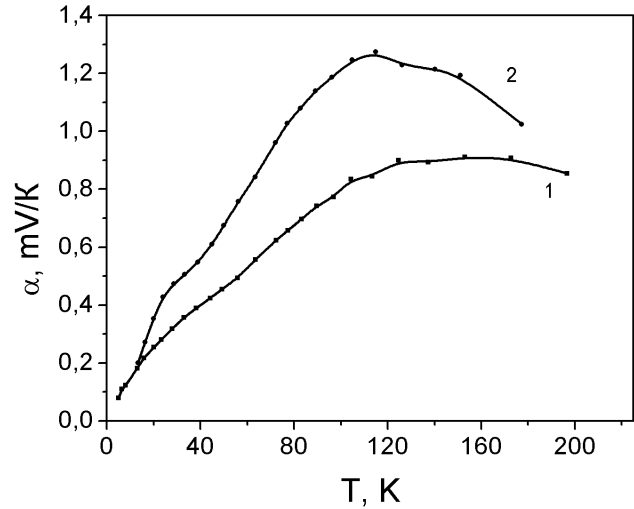


Рис. 2. Температурні залежності коефіцієнта Зеебека НК $Si_{1-x}Ge_x$ з різною концентрацією легуючої домішки: 1 $N_A=3,5\times 10^{18}cm^{-3}$; 2 $N_A=2\times 10^{18}cm^{-3}$.

Відмінну природу впливу деформації різного знаку на ефект фононного захоплення в ниткоподібних кристалах можна пояснити різним характером прикладання цих деформацій (рис. 3).

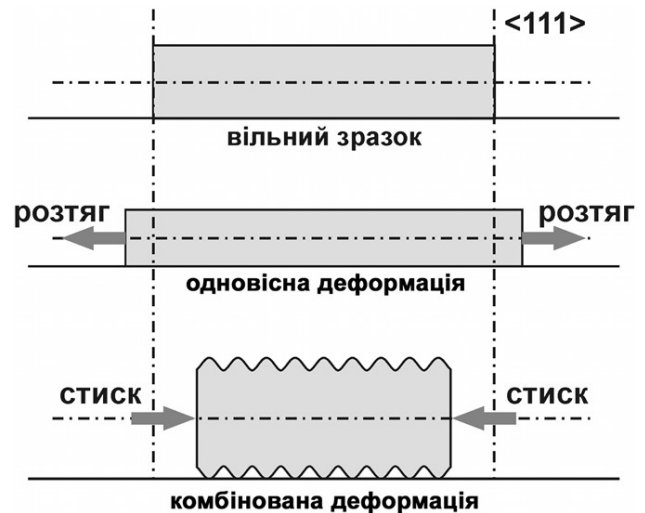


Рис. 3. Схематичне зображення прикладання деформації стиску та розтягу до НК $Si_{1-x}Ge_x$.

При розтягу, як правило, має місце лише одновісна деформація — видовження НК вздовж осі $\langle 111 \rangle$. Така деформація не повинна суттєво

змінювати фононний спектр кристалу, а впливатиме лише на зміну густини станів у валентній зоні кристалу за рахунок зняття виродження. В результаті цього повинна спостерігатися деяка зміна абсолютної величини коефіцієнта Зеєбека, а його температурна поведінка не зміниться, що й встановлено експериментально.

Натомість при стиску поряд з одновісною деформацією кристалу відбувається деформація зсуву та зміщення. Це приводить до істотної зміни фононної підсистеми кристалу: на шляху поширення фононів в напрямку $\langle 111 \rangle$ з'являється ряд пасток, зумовлених впливом зсувних деформацій (рис.3). В результаті відбувається нейтралізація механізму фононного захоплення носіїв заряду і коефіцієнт Зеєбека слабо залежить від температури.

Наведені вище міркування справедливі в температурній області $T > 30$ К, де має місце класична поведінка п'єзо-термо-ерс — збільшення α при розтягу та зменшення при стиску. В області низьких температур $T < 30$ К спостерігається аномальний ефект — збільшення коефіцієнта Зеєбека незалежно від знаку деформації (рис. 1). Цей ефект характерний лише для сильно легуваних кристалів і його можна пояснити істотною зміною густини станів домішкової зони (верхньої та нижньої зон Хаббарда) під впливом деформації. В результаті цього на температурній залежності коефіцієнта Зеєбека НК при деформації стиску спостерігається ще одна аномалія — стрибок α поблизу 4,2 К (рис. 1). Зауважимо, що такий стрибок не виняток, а закономірність. Із збільшенням вмісту легуючої домішки від $2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ до $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, тобто по мірі наближення до ПМД висота стрибка спочатку зростає, досягає максимуму $\Delta\alpha \approx 0,5 \text{ мВ/К}$ при $n = 4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а далі зменшується до нуля. Для більш глибокого з'ясування фізичної природи цього ефекту необхідно провести додаткові дослідження, зокрема, вимірювання поведінки коефіцієнта Зеєбека при нижчих температурах.

В результаті прояву описаних вище фізичних ефектів при прикладанні до НК деформації стиску з'являється можливість стабілізації коефіцієнта Зеєбека в широкій температурній області. Зокрема, для НК з $\rho_{300\text{К}} = 0,025 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ при деформації $\epsilon = -3,8 \times 10^{-3}$ відн. од. вдалося стабілізувати коефіцієнт Зеєбека на рівні $\alpha \approx 500 \text{ мВ/К}$ в інтервалі 20–120 К. Це явище (комбінація класичної та некласичної поведінки п'єзо-

термо-ерс при деформації стиску) може бути використане при створенні сенсора вимірювання різниці температур.

Вивчення п'єзо-терморезистивного ефекту в НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ показало, що деформація стиску $\epsilon = -(3,8-4,3) \times 10^{-3}$ відн. од. сприяє підвищенню температурної чутливості терморезисторів порівняно з вільними НК від 300 до $1,25 \times 10^4 \text{ Ом/К}$ та розширенню діапазону робочих температур від 4,2–40 К до 4,2–60 К. Крім того, така деформація забезпечує лінійність характеристик $\ln R = f(T)$ в інтервалі 10–60 К. Поєднання ефектів п'єзо-терморезистивного та п'єзо-Зеєбека дозволяє створити сенсор для одночасного вимірювання температури та різниці температур. Сенсор містить чутливий елемент з 4 контактами (рис. 4). Одна пара контактів використовується для вимірювання абсолютної температури за температурною залежністю опору (рис. 5). Точність вимірювання температури — 0,2 К. Друга пара контактів застосовується для вимірювання різниці температур за вимірною величиною термо-ерс.

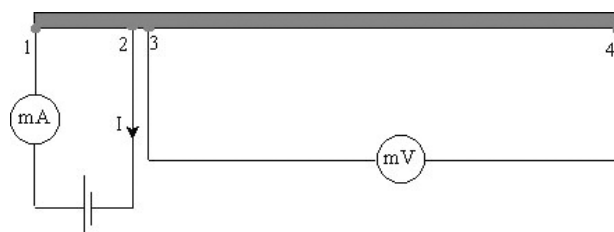


Рис. 4. Схематичне зображення сенсора температури та різниці температур на основі НК Si-Ge

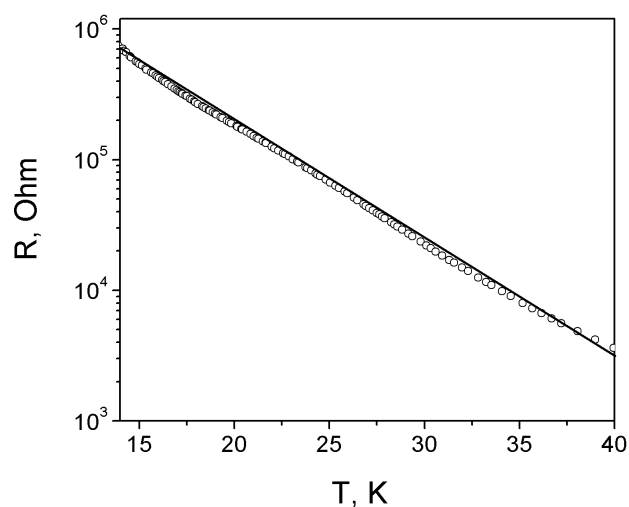


Рис. 5. Градувальні характеристики чутливого елемента сенсора температури на основі НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0,01$) в інтервалі температур (4,2÷50) К ($\epsilon = -3,8 \times 10^{-3}$ відн.од.).

Для оцінки ефективності використання таких кристалів у сенсорах температури була визначена термоелектрична добротність НК Si-Ge:

$$Z = \frac{\alpha\sigma^2}{\chi}, \quad (1)$$

де σ — електропровідність, χ — теплопровідність кристалів. Ми використали дані температурних досліджень теплопровідності, приведені в роботі [8] для об'ємних кристалів Si-Ge. Це правомірно, оскільки досліджувані нами НК мають досить великі поперечні розміри (ефективний діаметр $d=30\div 40$ мкм) і поводять себе як об'ємний матеріал. Одержані результати розрахунків термоелектричної добротності наведені на рис. 6. Як видно з рис.6, при пониженні температури термоелектрична добротність різко спадає в температурній області $150\div 100$ К від 2×10^{-5} до 2×10^{-6} і продовжує повільно спадати в температурній області $100\div 20$ К в межах $(0,5\div 2)\times 10^{-6}$. Останні дані свідчать про точність вимірювання температури при використанні таких сенсорів. Експериментально встановлено, що запропоновані сенсори можна застосовувати для вимірювання різниці температури з точністю 0,3 К. Інерційність сенсора при динамічному вимірюванні температури не перевищує 60 мс. Робочий діапазон температур 20–60 К. Геометричні розміри чутливого елемента сенсора (довжина — 300–400 мкм, діаметр — 30–40 мкм) дозволяють використовувати дані сенсори як зонди для вимірювання розподілу температури на поверхні матеріалів.

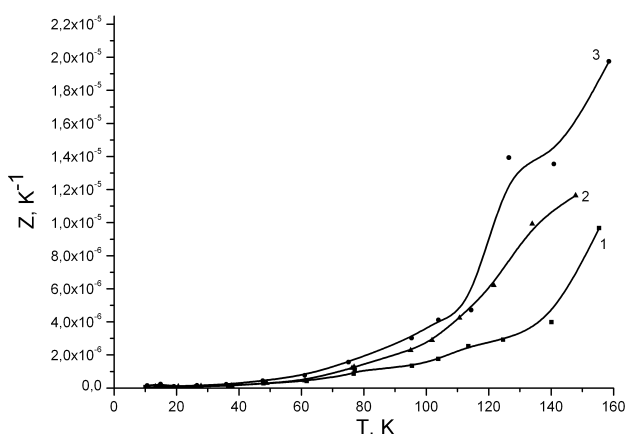


Рис. 6. Термоелектрична добротність НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0,03$) при різних рівнях деформації: 1 — $\varepsilon=-4,3\times 10^{-3}$, 2 — 0; 3 — $+4,7\times 10^{-4}$.

Висновки

Проведене дослідження температурної поведінки коефіцієнта Зеєбека НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0,01\div 0,03$) в інтервалі температур 4,2–300 К при зміні деформації в межах $-\varepsilon=-4,3\times 10^{-3}\div +4,7\times 10^{-4}$ дозволило встановити ряд особливостей:

1) Спостереження максимуму на температурній залежності коефіцієнта Зеєбека у вільних НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0,01\div 0,03$) поблизу $T\approx 100$ К, зумовлене проявом ефекту фононного захоплення носіїв заряду. Деформація розтягу суттєво не змінює ефект фононного захоплення, в той час як деформація стиску викликає його зменшення. Різну природу впливу деформації різного знаку можна пояснити відмінним характером прикладання деформацій: одновісна деформація розтягу та змішана (одновісна + зсувна) деформація стиску;

2) У сильно легуваних кристалах з концентрацією поблизу ПМД під впливом деформації в температурній області $T>30$ К встановлено класичну поведінку термо-ерс. — збільшення при розтягу та зменшення при стиску, а в температурній області $T<30$ К — неklasичну поведінку — збільшення термо-ерс. незалежно від знаку деформації. Останній ефект пояснюється істотною зміною густини станів домішкової зони (верхньої та нижньої зон Хаббарда) під впливом деформації при низьких температурах;

3) Спостереження стрибка коефіцієнта Зеєбека поблизу 4,2 К, абсолютна величина якого залежить від ступеню близькості кристала до ПМД. Пояснення даного ефекту вимагає серії додаткових досліджень.

4) Комбінація класичної та неklasичної поведінки термо-ерс. при деформації стиску дозволило стабілізувати коефіцієнт Зеєбека на рівні $\alpha\approx 500$ мВ/К в інтервалі 20–120 К, що може бути використано для створення сенсора вимірювання різниці температур. Поєднання ефекту п'єзо-Зеєбека та п'єзо-терморезистивного ефекту в НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0,03$) дозволило створити сенсор для одночасного вимірювання температури та різниці температур. Точність вимірювання абсолютної температури 0,2 К, точність визначення різниці температур — 0,3 К. Робочий діапазон температур 20–60 К.

Література

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. — Киев, Наукова думка. 1979.
2. Байцар Р.І., Варшава С.С. Напівпровідникові мікросенсори: Навчальний посібник з курсу “Технологія та конструювання засобів вимірювання”. — Львів: ЛьВЦНТЕІ, 2001. — 288 с.
3. Бортнік Г.М., Варшава С.С. Термоелектричні властивості ниткоподібних кристалів. Вісник ДУ “Львівська політехніка” “Елементи теорії та прилади твердотілої електроніки”. — 1998, № 325. — с. 13 — 19.
4. Буджак Я.С., Варшава С.С. Островський І.П. Дослідження термоелектричних ефектів в ниткоподібних кристалах кремній-германій // Поверхня. — 2002. — №3. — С.50-52.
5. Tripathi N.M., Bhandari C.M. High temperature thermoelectric performance of Si-Ge alloys // J.Phys.:Comend.Matter. — 2003. — Vol. 15. — P. 5359-5370.
6. Дружинін А.О., Островський І.П., Лях Н.С., Матвієнко С.М. Деформаційно-стимульовані ефекти у ниткоподібних кристалах твердого розчину Ge-Si // Вісник НУ “Львівська політехніка”, “Електроніка”. — 2003. — № 482. — С.105-111.
7. Дружинин А.А., Островский И.П., Матвиенко С.М., Когут Ю.Р. Датчик для измерения криогенных температур на основе нитевидных кристаллов Si-Ge. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2005. — № 1(55). — С. 26-27.
8. Баранский П.И., Савяк В.В., Щербина Л.А. Определение параметра анизотропии эффекта термоэдс увлечения в n-кремнии // ФТП. — 1979. — Т. 13, №6. — С. 1219-1221.