

НАНОСЕНСОРИ (ФІЗИКА, МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЯ)

NANOSENSORS (PHYSICS, MATERIALS, TECHNOLOGY)

УДК 621.315.592

ІМПЕДАНС-СПЕКТРОСКОПІЯ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ

А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.М. Ховерко, Р.М. Корецький

*Національний університет «Львівська політехніка»
79013, Львів, вул. С.Бандери, 12, каф. напівпровідникової електроніки*

ІМПЕДАНС-СПЕКТРОСКОПІЯ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ

А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.М. Ховерко, Р.М. Корецький

Анотація. Досліджено електропровідність та магнетоопір ниткоподібних кристалів Si діаметром 5–40 мкм у температурному інтервалі 4,2÷300 К, частотному діапазоні 1÷1×10⁶ Гц та сильних магнітних полях до 14 Тл методом імпедансної спектроскопії. На основі дослідження імпедансу визначені концентрації домішок у кристалах, які становлять 3,6×10¹⁸ см⁻³ і 5,2×10¹⁸ см⁻³ і відповідають переходу метал-діелектрик. Показано, що у даних кристалах в інтервалі низьких температур має місце стрибкова провідність по домішкочивій зоні, яка приводить до виникнення від'ємного магнітоопору.

Ключові слова: магнетоопір, ниткоподібні кристали, імпеданс-спектроскопія

IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF SILICON WHISKERS

A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Yu.M. Khoverko, R.M. Koretsky

Abstract. Conductance and magnetoresistance of Si whiskers with diameters 5-40 mkm doped with B impurity were investigated in temperature range 4,2÷300 K, frequency range 1÷1×10⁶ Hz and magnetic fields with intensity up to 14 T by method of impedance spectroscopy. Impedance investigations showed that doping concentration in the crystals are становлять 3,6×10¹⁸ cm⁻³ and 5,2×10¹⁸ cm⁻³ which is correspondent to metal dielectric transition. Hopping conductance on impurity states was shown to be realized in the crystals in low temperature region which leads to appearance of negative magnetoresistance .

Keywords: magneto resistance, whiskers, impedance spectroscopy

ИМПЕДАНС-СПЕКТРОСКОПИЯ НИТЕВИДНЫЕ КРИСТАЛЛЫ КРЕМНИЯ

А.А. Дружинин, И.П. Островский, Ю.М. Ховерко, Р.М. Корецкий

Аннотация. Исследовано электропроводность и магнетосопротивление нитевидных кристаллов Si диаметром 5-40 мкм в температурном интервале 4,2 ÷300 К, в частотном диапазоне 1÷1×10⁶ Гц и в сильных магнитных полях до 14 Тл методом импедансной спектроскопии. На основе исследования импеданса определены концентрации примесей в кристаллах, которые составляют 3,6 ×10¹⁸ см⁻³ и 5,2 ×10¹⁸ см⁻³ и соответствуют переходу металл-диэлектрик. Показано, что в данных кристаллах в интервале низких температур имеет место прыжковая проводимость по примесной зоне, которая приводит к возникновению отрицательного магнетосопротивления.

Ключевые слова: магнетосопротивление, нитевидные кристаллы, импеданс-спектроскопия

Вступ

Ниткоподібні кристали (НК) – це майже ідеальні об'єкти для фізичних досліджень, оскільки дають змогу в широких межах змінювати досконалість структури і в такий спосіб моделювати різні умови для перевірки та уточнення існуючих уявлень і отримання нових даних про фізичну природу багатьох процесів, що перебігають у твердих тілах. На основі НК виготовляють високочутливі давачі вібрацій, напружень, деформацій, високочутливі мініатюрні давачі для вимірювання теплових характеристик матеріалів [1, 2]. В основі вимірювання цих характеристик лежить визначення електропровідності кристалу, яка змінюється під впливом зовнішнього чинника (температури, тиску, деформації). Тому вивчення поведінки електропровідності НК є важливою фундаментальною та практичною задачею. Електропровідність НК Si, легованих домішкою бору до концентрацій поблизу переходу метал-діелектрик (ПМД), широко вивчалася за криогенних температур в умовах дії сильних магнітних полів до 14 Тл [3,4]. Зокрема, досліджено поведінку магнетоопору в залежності від температури та деформації кристалів [5], виявлено явище гігантського тензорезистивного ефекту [6]. Однак, для прогнозування характеристик давачів важливо знати концентрації легуючих домішок в НК, які важко визначити прямими методами, наприклад з ефекту Холла, завдяки складності виготовлення холлівських контактів до кристалів малого діаметра.

Метою роботи було дослідження провідності НК Si, легованих бором до концентрацій поблизу переходу метал-діелектрик, з діаметром 5-40 мкм методом імпеданс-спектроскопії у температурному інтервалі $4,2 \div 300$ К, частотному діапазоні $1 \div 1 \times 10^6$ Гц та сильних магнітних полях до 14 Тл для перевірки концентрацій легуючих домішок та з'ясування фізичних ефектів у кристалах.

Методика експерименту

Ниткоподібні кристали Si вирощували методом хімічних транспортних реакцій в закритій бромідній системі з використанням домішок бору та золота. Температура зони джерела становила 1370К, температура зони кристалізації – $1070 \div 1150$ К. Діаметр НК становив 5-40 мкм. Досліджували кристали з концентрацією акцепторної домішки, що відповідала ПМД. Концентрацію донорної домішки золота, яке використовувалося як ініціатор росту і завантажувалося в ампулу у значній кількості, важко оцінити прямими методами, оскільки

точність застосованого методу мікросондового аналізу не перевищує 10^{18} см⁻³, а гранична розчинність золота у кристалах кремнію є значно менша.

В попередніх роботах [3,5,6] була розроблена технологія створення контактів для зразків із діаметром 40–60 мкм, однак для дослідження зразків із меншим діаметром які б володіли омичними контактами постає складність реалізації таких контактів. Тому було проведено серію робіт для реалізації методики створення контактів для ниткоподібних кристалів із меншим діаметром. Серед використаних методик найоптимальнішою технологією, яка дозволяє створити необхідні контакти, виявилось електролітичне осадження. Суть методу полягає в зануренні торців НК у водний розчин електроліту, головним компонентом якого є солі або інші розчинні сполуки – металопокриття. Як контактний метал використовувалося Cu, Ni, Ag. Омичні контакти були отримані з використанням срібла. Електрохімічна обробка приконтатних областей здійснювалася в електролітичних ванночках, зображених на рис. 1. НК контактують з негативним полюсом джерела постійного струму, тобто катодом. До позитивного полюса джерела під'єднують пластини або прутки з того металу, якими покривають приконтатну область НК Si.

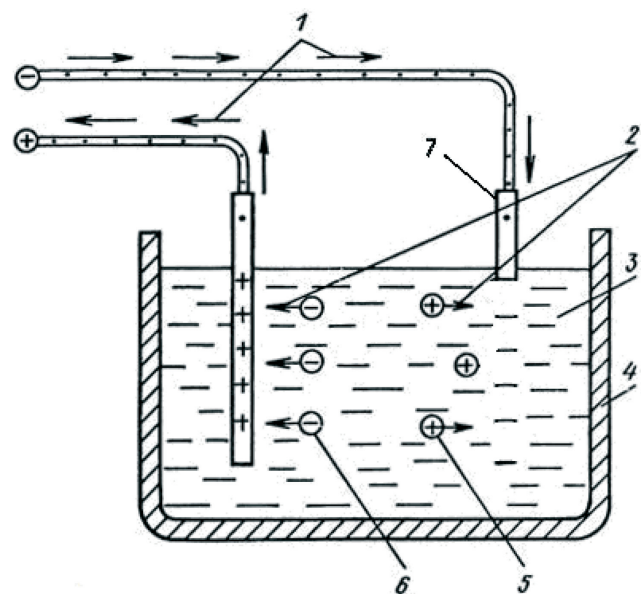
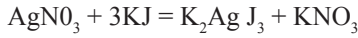


Рис.1. Схематичне зображення електрогальванічного нанесення контактів:

1 – напрям проходження струму; 2 – напрям руху іонів в електроліті; 3 – електроліт; 4 – ванночка з електролітом; 5 – додатньо заряджені іони Ag⁺; 6 – від'ємно заряджені іони; 7 – зразок на який наносять контакти

В електроліті срібло знаходиться у вигляді комплексної солі $KAgJ_3$, отриманої розчиненням $AgNO_3$ в концентрованому розчині KJ за такою схемою:



Отримані контакти електролітичним методом перевірялися на омичність при різних температурах, типові ВАХ яких за 4,2 К наведена на рис. 2.

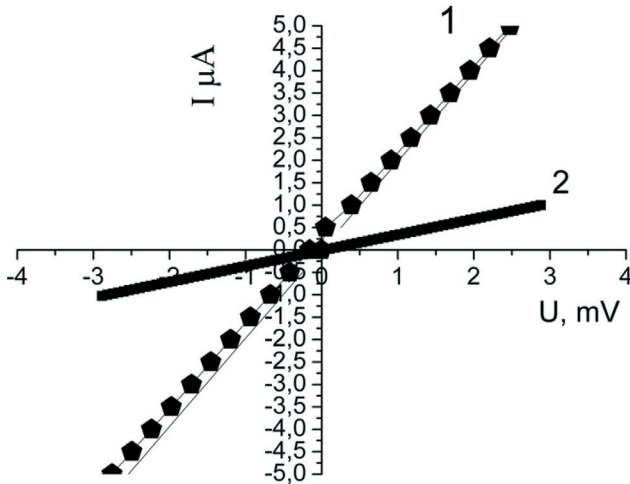


Рис. 2. ВАХ НК Si з діаметром 10 мкм (2) та 24 мкм (1) за $T=4,2$ К

Температурні залежності електропровідності НК Si вимірювали при струмі $I=10 \mu A$ в інтервалі температур $4,2 \div 300$ К, а їх магнетоопір – в інтервалі магнітних полів з індукцією $0 \div 14$ Тл.

Модуль імпедансу і фаза вимірювалися з використанням Autolab фірми Eco Chemie в діапазоні частот від 0.01 Гц до 1 МГц в області температур $4,2 - 30$ К [7].

Експериментальні результати

За результатами проведених імпедансних вимірювань отримані частотні залежності перераховувалися в дійсну Z' і уявну Z'' компоненти імпедансу і провідності σ' , σ'' з наступним аналізом експериментальних даних в рамках наближення еквівалентних схем. Для монокристалічного зразка найпростіша еквівалентна схема може бути представлена контуром з паралельно з'єднаними ємністю C і опором R . У цьому разі годограф імпедансу (залежність $Z''(Z')$) має вигляд півкола, що і було підтверджено імпеданс-спектрами (рис.3а) для досліджуваних зразків, які представлені однією гілкою. Наочно продемонструвати, наскільки ці гілки відповідають постійним значенням параметрів еквівалентної схеми R і C , дозволяє розгляд частотних залежностей реальної

частини провідності, розрахованих безпосередньо з експериментальних даних. Такі залежності для НК Si наведені на рис. 3 б, в за температури $4,2$ К для зразків із різним рівнем легування.

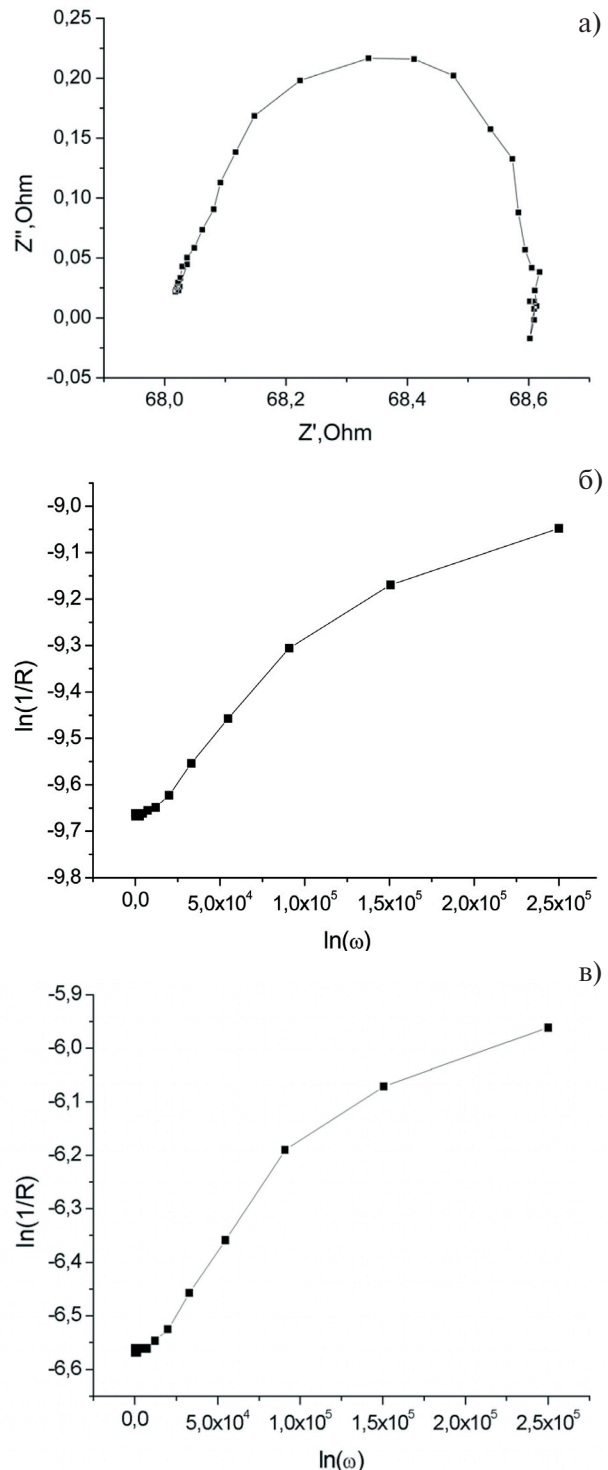


Рис.3. Діаграма Найквіста (а) та частотні залежності провідності НК Si <B, Au>, отримані за температури $4,2$ К у кристалах з різним ступенем легування: (б) $P_{300K} = 0,012$ Ом \times см; в) $P_{300K} = 0,009$ Ом \times см.

Температурна залежність опору та магнетоопору для даних кристалів, отримані на постійному струмі наведені на рис.4 а, б та рис.5 а,б, відповідно.

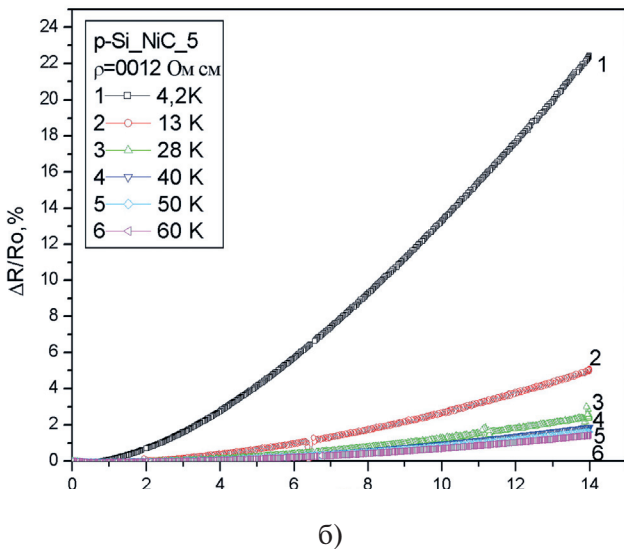
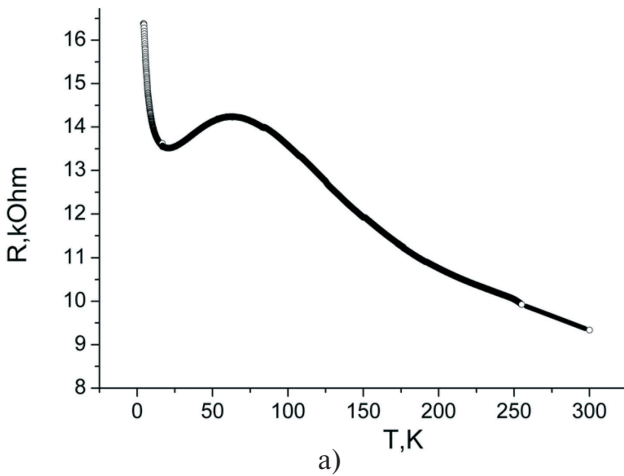


Рис. 4. Температурна залежність опору (а) та польова залежність магнітоопору (б) НК Si <В> ($P_{300K} = 0,012 \text{ Ом} \times \text{см}$)

Обговорення результатів

Одним із можливих механізмів перенесення заряду в сильно легованих і компенсованих напівпровідниках є термічно активовані перескоки. Стрибки носіїв заряду по локалізованих центрах є відповідальні також за провідність на змінному струмі.

Зазвичай стрибкову провідність як на постійному так і на змінному струмі спостерігають за низьких температур, коли вона домінує над провідністю зумовлену термозбудженими носіями у зоні. Провідність зонного типу аж до частот 10^{10} - 10^{11} Гц є частотно незалежною. Доволі часто

у діапазоні $\Omega < 10^{10}$ Гц спостерігається залежність дійсної частини комплексної провідності

$$\sigma(\omega) = \text{Re } \sigma(\omega) \approx \omega^n, \quad (2)$$

де показник n переважно набуває значень у межах $0,64 \leq n \leq 1,0$ і слабо залежить від температури [8]. Таку частотну залежність провідності приписують стрибкам носіїв заряду по локалізованих станах поблизу рівня Фермі. Стрибковий механізм провідності носіями поблизу рівня Фермі в роботах Девіса і Мотта [8] описується наступною частотною залежністю

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{3} \pi e^2 k T [N(E_F)]^2 \alpha^{-5} \omega [\ln(\frac{v_{\text{фон}}}{\omega})]^4, \quad (3)$$

де e – заряд електрона, $N(E_F)$ – густина станів на рівні Фермі, A – постійна спаду хвильової функції локалізованого носія, N_{ϕ} – фононна частота.

Використовуючи таку частотну залежність провідності напівпровідника та отримані експериментальні результати (рис. 3 б, в) було оцінено середню довжину стрибка та концентрацію акцепторних домішок у кристалах.

Підставляючи типові значення фононної частоти $v_{\phi} = 10^{12} \text{ Гц}$ у співвідношення (3), показано, що в діапазоні частот до 1 МГц провідність добре апроксимується залежністю з показником $n=0,8$. Використовуючи отримані експериментальні дані, було проведено розрахунок густини станів у зразках. Значення A, яка є постійною спаду хвильової функції локалізованого носія і вимірюється в обернених ангстремах, для кремнію становить $A^{-1}=17 \text{ \AA}$. Підставивши вище наведені дані і провівши розрахунки, визначили, що для кристалів з питомим опором $P_{300K} = 0,012 \text{ Ом} \times \text{см}$ та $P_{300K} = 0,009 \text{ Ом} \times \text{см}$. за 4,2 К $N(E_F)=3,2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3} \times \text{eV}^{-1}$. та $N(E_F)=8,4 \times 10^{20} \text{ см}^{-3} \times \text{eV}^{-1}$, відповідно

Згідно теорії стрибкової провідності на змінному струмі середній час стрибка t носія із поглинанням або випусканням фонуна визначається виразом

$$\tau^{-1} = v_{\phi} \exp(-2 \alpha R) \quad (4)$$

де R – довжина стрибка. Значення t^{-1} визначаємо із залежності $\ln(1/R) = f(\ln(\omega))$ як середню частоту. при якій виконується закон $\omega^{0,8}$. Після підстановки даних отримане значення середньої довжини стрибка у досліджуваних кристалах $R=49 \text{ \AA}$ та $R=45 \text{ \AA}$, відповідно.

Знаючи величину R із співвідношення

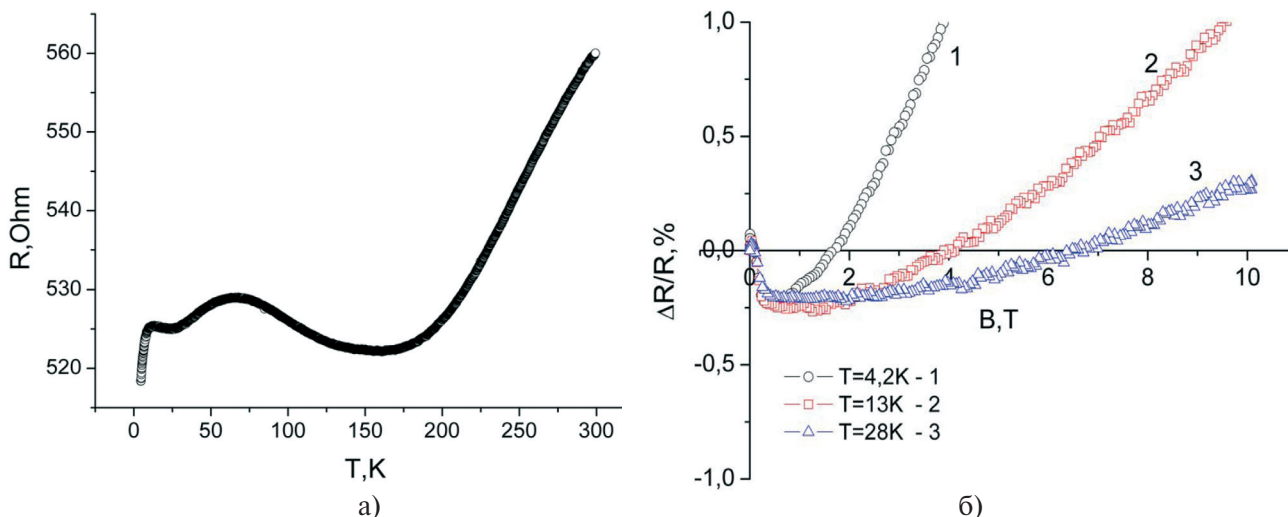


Рис.5. Температурна залежність опору (а) та польова залежність магнітоопору (б) НК Si ($P_{300K} = 0,009 \text{ Ом} \times \text{см}$)

$$\frac{4}{3} \pi R^3 N_t = 1 \quad (5)$$

можна оцінити концентрацію акцепторних рівнів N_t , яка для даних зразків дорівнює $3,6 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ та $5,2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Отримане значенням концентрації акцепторної домішки $3,6 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ відповідає діелектричному боку переходу метал-діелектрик, тоді як значення $5,2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ знаходиться на переході. Спостерігається добра кореляція даних, отриманих з результатів вимірювання провідності на змінному та постійному струмі. Так, на основі залежності $\ln(1/R) = f(1/T)$, побудованої за експериментальними даними рис.4а, була визначена енергія активації стрибкової провідності носіїв заряду у кристалах в інтервалі низьких температур 4,2 – 20 К, яка становить $e_3 = 3,6 \text{ меВ}$. На основі даних імпедансної спектроскопії також можна оцінити глибину пасткових центрів поблизу рівня Фермі згідно співвідношення:

$$\Delta E_N(E_F) = N_t \quad (6)$$

Отримане значення енергії активації $\Delta E \approx 4,1 \text{ меВ}$ є порівняльне із величиною e_3 , отриманою з температурних залежностей провідності. Таким чином, низькотемпературна провідність кристалу (рис. 4 а) зумовлена стрибками по домішковій зоні кристалу з енергією активації e_3 .

Заслугує особливого обговорення поява від'ємного магнітоопору (ВМО) для кристалів з $N_A = 5,2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (рис. 5 б). Необхідно відзначити, що для ниткоподібних кристалів Si ВМО спостерігається вперше, тоді як для НК твердого

розчину Si-Ge цей ефект вже був виявлений раніше і пояснювався стрибковою провідністю по двічі зайнятих носіями домішкових центрах [5, 9]. Можна припустити, що у випадку кристалів Si з концентрацією домішок, що відповідає ПМД, ще зберігається значна частина локалізованих пар електронів з антипаралельними спінами, провідність яких зростає при вмиканні магнітного поля і приводить до виникнення ВМО. Наявність локалізації носіїв заряду підтверджується появою максимуму на температурних залежностях провідності у цих кристалах в інтервалі температур поблизу 50 К (рис. 5 а). На наш погляд, причину його виникнення необхідно пов'язувати з дією ефекту Кондо, в результаті якого при підвищенні температури відбувається перекидання спінів електронів з одночасним захопленням носіїв

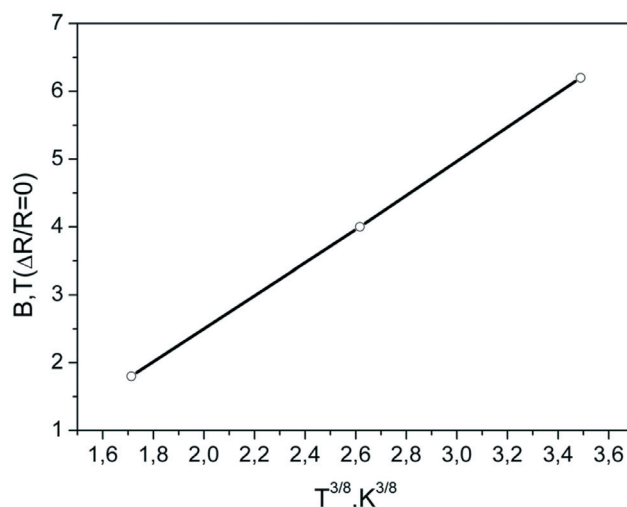


Рис. 6. Температурна залежність магнітоопору НК Si з концентрацією домішок $5,2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

заряду однократно зайнятими локалізованими пастками, що супроводжується активаційним процесом з енергією близько 2 меВ.

Наявність локалізації носіїв заряду у цих кристалах можна перевірити на основі аналізу температурних залежностей магнітопору зразків, у яких спостерігається ВМО (рис. 5 б).

У наближенні нульового магнітного поля закон Мотта набирає вигляду ($H_0 \sim T^{3/8}$) [10], де H_0 – значення магнітного поля, за якого відбувається перехід від від’ємного до позитивного магнітопору при даній температурі. На основі даних рис. 5 б була побудована залежність $H_0 \sim T^{3/8}$ (рис.6), яка описується прямою лінією.

Тобто, щещеодиноказ наявності стрибкової провідності у низькотемпературній області у цих кристалах.

Необхідно відзначити, що у кристалах з діелектричного боку ПМД з концентрацією домішки $N_A = 3,6 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ також спостерігається максимум поблизу 50 К (рис. 4 а). Очевидно, що і у цих зразках є значна кількість двічі зайнятих носіями домішкових центрів. Однак, ВМО у них не спостерігається за рахунок більшого вкладу в магнетоопір стрибків по однократно зайнятих носіями центрів з енергією активації e_3 , яку ми дослідили вище.

Висновки

На основі проведених досліджень електропровідності та магнетоопору НК Si з діаметрами 5–40 мкм на постійному та змінному струмі у температурному інтервалі $4,2 \div 300$ К, частотному діапазоні $1 \div 1 \times 10^6$ Гц та сильних магнітних полях до 14 Тл можна зробити наступні висновки:

- на основі аналізу імпедансних спектрів НК кремнію із ступенем легування поблизу ПМД визначено концентрації акцепторної домішки у кристалах, які становлять: $3,6 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ та $5,2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, відповідно.

- вперше встановлено появу ВМО у легуваних НК Si з концентрацією легуючої домішки $5,2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, що відповідає переходу метал-діелектрик. На основі аналізу температурних залежностей опору та магнітоопору НК Si встановлено, що в інтервалі низьких температур відбувається стрибкова провідність по двічі зайнятих носіями з антипаралельними спінами локалізованих домішкових станах, яка приводить до виникнення ВМО.

- ймовірно припустити, що максимум на температурній залежності опору досліджених кристалів у низькотемпературному інтервалі пов’язаний з проявом ефекту Кондо, який полягає у переки-

данні спінів носіїв з одночасним їх захопленням однократно зайнятими локалізованими пастками.

Література

1. Лепіх Я.І., Гордієнко Ю.О., Дзядевич С.В., Дружинін А.О., Євтух А.А., Ленков С.В., Мельник В.Г., Романов В.О. Створення мікроелектронних датчиків нового покоління для інтелектуальних систем / за ред. Лепіха Я.І.:– Одеса: Астропринт, 2010. – 296 с.
2. Лепіх Я.І., Гордієнко Ю.О., Дзядевич С.В., Дружинін А.О., Євнух А.А., Лесков С.В., Мельник В.Г., Проценко В.О., Романов В.О. Інтелектуальні вимірювальні системи на основі мікроелектронних датчиків нового покоління / за ред. Я.І. Лепіха, В.О. Романова.:– Одеса : Астропринт, 2011. – 352 с.
3. Дружинін А.О., Островський І.П., Когут Ю.Р. Ниткоподібні кристали кремнію, германію та їх твердих розчинів у сенсорній електроніці: Монографія.– Львів, В-во НУ «Львівська політехніка, 2010. – 200 с.
4. Дружинін А.О., Островський І.П., Лях Н.С. Магнітоопір ниткоподібних кристалів Ge-Si. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т. 4, № 3. – С. 485–490.
5. Druzhinin A.A., Ostrovskii I.P., Kogut Iu.R. and Warchulska J.K. Magnetoresistance and magnetic susceptibility of doped Si-Ge whiskers // Functional Materials 14, No. 4 (2007).
6. Павловський І.В. Низькотемпературні п’єзорезистивні характеристики ниткоподібних кристалів p-Si як чутливих елементів сенсорів механічних величин [Текст]: дис. ... канд. техн. наук: 05.27.01 / Павловський Ігор Володимирович.– Львів: НУ «Львівська політехніка», 2007.– 143 с.
7. Григорчак І.І., Понеділок Г.В. Імпедансна спектроскопія. – Львів, В-во НУ “Львівська політехніка”, 2011. – 352 с.
8. Мотт Н.Ф. Электронные процессы в некристаллических веществах [Текст]/ Мотт Н.Ф., Дэвис Е.А. - М.: Мир, 1982. - 352 с.
9. Трофимов И.Е., Денин А.И., Мухин В.П. Магнитоспротивление в D- зоне.- М. 1989.- 25 с. (Препр./ ФИАН)
10. Коноплева Р.Ф. Гальваномагнитные свойства неупорядочных полупроводников.- Ленинград: 1980.- 26 с. (Препр./ № 671, ФТИ)