

УДК 539.374:621.315

МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МОДУЛІВ ЗСУВУ ДЛЯ МОНОКРИСТАЛІВ n-Ge ТА n-Si

В. І. ШВАБ'ЮК, А. В. МАТКОВА, С. В. ЛУНЬОВ, В. В. ШВАБ'ЮК

Луцький національний технічний університет

Отримано вирази для розрахунку модулів зсуву одновісно деформованих монокристалів n-Ge та n-Si. В основі запропонованого методу – механізм перерозподілу електронів між мінімумами зони провідності германію та кремнію під час одновісної деформації стиску вздовж кристалографічних напрямків [111] та [100]. З урахуванням одержаних виразів та експериментальних результатів вимірювань поздовжнього п'єзоопору для цих монокристалів визначено модулі зсуву.

Ключові слова: монокристали, германій, кремній, модулі зсуву, поздовжній п'єзоопір, одновісні деформації.

Розвиток сучасного напівпровідникового матеріалознавства тісно пов'язаний з досягненнями фізики напівпровідників. Германій та кремній залишаються одними з основних матеріалів для електронної техніки [1, 2]. Для прогнозування надійної роботи та функціонування електронних приладів і сенсорів, виготовлених на основі цих елементів, необхідні комплексні дослідження впливу швидкозмінних температурних режимів, механічних напружень, вібрації, радіаційних випромінювань, магнетних полів та ударних навантажень на їх фізичні властивості. Тут привертають увагу сенсори механічних величин, які можуть функціонувати в екстремальних умовах дії низьких або високих температур, сильних магнетних та радіаційних полів [3, 4]. Тому важливо вивчити вплив внутрішніх напружень, які виникають у напівпровідникових наноматеріалах, на їх електричні та оптичні властивості, а також створити на їх основі різні елементи сучасної електронної техніки. Зокрема, напружені Ge та Si використовують у CMOS технологіях електронних приладів [5, 6], а також у наноструктурах (квантові точки Ge та Si, гетероструктури Si/Ge, квантові дроти) [7–10]. Відносна деформація в таких наноб'єктах може складати кілька відсотків. Отже, для розрахунку та моделювання робочих та експлуатаційних характеристик таких електронних приладів та сенсорів необхідно, в першу чергу, мати надійні дані про механічні властивості германію та кремнію.

Виявлено [11], що модулі пружності для монокристалів Ge та Si несуттєво залежать від температури та деформації. За швидкістю поширення ультразвуку в легуваних монокристалах n-Ge та n-Si, яку вимірювали методом хвильового резонансу, доведено [12] їх незалежність від концентрації легувальної домішки. Теоретично розраховано [13] модулі пружності за методом функціоналу густини станів для електронів.

Формулювання задачі. Визначимо модулі пружності монокристалів n-Ge та n-Si за результатами вимірювання лише поздовжнього п'єзоопору. В основі методу – механізм перерозподілу електронів між мінімумами зон провідності цих монокристалів з різною рухливістю електронів [14]. Відомо, що між тензорами напруги σ_{kl} та деформації ε_{ij} існує безпосередній зв'язок через тензор коефіцієн-

тів пружної жорсткості C_{klij} або тензор коефіцієнтів пружної податливості кристалла S_{ijkl} , який для анізотропного тіла описує закон Гука [15, 16]:

$$\sigma_{kl} = C_{klij}\epsilon_{ij} \text{ або } \epsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl}, \quad (1)$$

де – індекси i, j та k, l , за якими сумували, “німі”.

Коефіцієнти пружної жорсткості C_{kl} та пружної податливості S_{ij} для кристалів кубічної сингонії (кристалів типу алмаза) запишемо у вигляді матриць [15]. Вважаємо, що для таких кристалів коефіцієнти п’єзоопору шестивимірної матриці (у системі координат, зв’язаній з кристалографічними осями [100], [010] і [001]) мають лише три незалежні компоненти. Зв’язок пружних сталих C_{11} , C_{12} , C_{44} із константами жорсткості S_{11} , S_{12} , S_{44} опишемо системою співвідношень

$$\begin{cases} C_{11} = \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}, \\ C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}, \\ C_{44} = \frac{1}{S_{44}}. \end{cases} \quad (2)$$

$$\begin{cases} S_{11} = \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}, \\ S_{12} = \frac{-C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}. \end{cases} \quad (3)$$

Між коефіцієнтами S_{ij} та C_{ij} існує зв’язок через модуль Юнга E , модуль зсуву G та коефіцієнт Пуассона ν :

$$E = \frac{1}{S_{11}}; \quad G = \frac{1}{2(S_{11} - S_{12})}; \quad \nu = -\frac{S_{12}}{S_{11}} \quad \text{і} \quad G = \frac{1}{S_{44}} \quad \text{для n-Ge.} \quad (4)$$

За одновісної пружної деформації в монокристалах багатодолинних напівпровідників (типу n-Ge, n-Si) відбувається перерозподіл електронів між долинами, які піднімаються вгору та опускаються вниз за шкалою. Внаслідок цього між цими мінімумами утворюється енергетичний проміжок, розмір якого пропорційний до напруження σ [17]:

$$\Delta E = \frac{4}{9}\Xi_u S_{44}\sigma \quad \text{для n-Ge, якщо } \sigma//[111];$$

$$\Delta E = \Xi_u (S_{11} - S_{12})\sigma \quad \text{для n-Si, якщо } \sigma//[100]. \quad (5)$$

Таким чином, відносну насиченість електронами цих мінімумів в умовах термодинамічної рівноваги для монокристалів n-Ge і n-Si за одновісної деформації $\sigma//[111]$ та $\sigma//[100]$ відповідно запишемо так:

$$a = \frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{4}{9}\frac{\Xi_u}{kT} S_{44}\sigma\right) \quad \text{для n-Ge;} \quad a = \frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{\Xi_u}{kT} (S_{11} - S_{12})\sigma\right) \quad \text{для n-Si.} \quad (6)$$

Тут n_2 та n_1 – концентрація електронів у мінімумах, які піднімаються вгору та опускаються вниз; Ξ_u – константа деформаційного потенціалу.

Питома електропровідність для монокристалів n-Ge та n-Si за довільних напружень $\sigma//[111]$ і $\sigma//[100]$ відповідно буде [18]:

$$\gamma_\sigma = en_1\mu_1 + 3en_2\mu_2 \quad \text{та} \quad \gamma_\sigma = 2en_1\mu_1 + 4en_2\mu_2, \quad (7)$$

де μ_1 і μ_2 – рухливість електронів у різних долинах. Рухливість електронів у довільному напрямі для ізоенергетичної поверхні, яка є еліпсоїдом обертання, ви-

значає співвідношення [18]

$$\mu = \mu_{\perp} \sin^2 \theta + \mu_{\parallel} \cos^2 \theta, \quad (8)$$

де μ_{\perp} і μ_{\parallel} – їх рухливість поперек і вздовж головної осі еліпсоїда, а θ – кут між розглядуваним напрямом і головною віссю еліпсоїда.

Враховуючи умову сталості загальної концентрації електронів у зоні провідності монокристалів n-Ge та n-Si, одержимо:

$$n_1 + 3n_2 = 4n_0 = \text{const} \text{ для n-Ge та } n_1 + 2n_2 = 3n_0 = \text{const} \text{ для n-Si}. \quad (9)$$

Беручи до уваги вирази (6) та (9), концентрацію електронів у мінімумах визначимо так:

$$n_1 = \frac{4n_0}{1+3a}, \quad n_2 = \frac{4n_0a}{1+3a} \text{ для n-Ge та } n_1 = \frac{3n_0}{1+2a}, \quad n_2 = \frac{3n_0a}{1+2a} \text{ для n-Si}. \quad (10)$$

Одна з компонент рухливості в еліпсоїді, головна вісь якого збігається з напрямом струму та напруженням σ , має мінімальне значення $\mu_1 = \mu_{\perp}$, а другу визначимо, згідно з виразом (8):

$$\mu_2 = (8\mu_{\perp} + \mu_{\parallel})/9 \text{ для n-Ge та } \mu_2 = \mu_{\perp} \text{ для n-Si}. \quad (11)$$

Тепер, враховуючи співвідношення (7) та (11), питому електропровідність за довільних значень $\sigma/[111]$ для n-Ge та $\sigma/[100]$ для n-Si подамо так:

$$\gamma_{\sigma} = n_1 e \mu_{\parallel} + n_2 e (8\mu_{\perp} + \mu_{\parallel})/3, \quad \gamma_{\sigma} = 2n_1 e \mu_{\parallel} + 4n_2 e \mu_{\perp}. \quad (12)$$

Підставивши у (10) вирази (12), отримаємо:

$$\gamma_{\sigma} = \gamma_{\infty} \left[\frac{1+a(8K+1)/3}{1+3a} \right], \quad \gamma_{\sigma} = \gamma_{\infty} \frac{(1+2aK)}{(1+2a)}, \quad (13)$$

де $K = \mu_{\perp}/\mu_{\parallel}$ – параметр анізотропії рухливості, а $\gamma_{\infty} = 4n_0 e \mu_{\parallel}$ та $\gamma_{\infty} = 6n_0 e \mu_{\parallel}$ – питома електропровідність кожного кристала за повного переселення під час деформації електронів у нижні мінімуми зони провідності монокристалів Ge та Si. Тоді вирази (13) для питомого опору набудуть вигляду

$$\rho_{\sigma} = \rho_{\infty} \left[\frac{1+3a}{1+a(8K+1)/3} \right], \quad \rho_{\sigma} = \rho_{\infty} \frac{1+2a}{1+2aK}. \quad (14)$$

Параметр анізотропії K легко визначити з виразів (14), якщо $a = n_2/n_1 = 1$, вимірюючи початкове значення питомого опору ρ_0 (при $\sigma = 0$) і ρ_{∞} (за механічних напружень, які забезпечують повне переселення електронів у нижні мінімуми):

$$K = \frac{3}{2} \frac{\rho_{\infty}^{[111]}}{\rho_0} - \frac{1}{2} \text{ для n-Ge та } K = \frac{3}{2} \frac{\rho_{\infty}^{[100]}}{\rho_0} - \frac{1}{2} \text{ для n-Si}. \quad (15)$$

Розв'язуючи (14) відносно a , отримаємо:

$$a = \frac{1 - \rho_{\sigma}/\rho_{\infty}}{3\rho_{\sigma}/\rho_{\infty} - (8K+1)/3}, \quad a = \frac{1}{2} \frac{1 - \rho_{\sigma}/\rho_{\infty}}{K\rho_{\sigma}/\rho_{\infty} - 1}. \quad (16)$$

Прирівнявши праві частини (6) і (16), після логарифмування одержимо

$$S_{44} = \frac{9kT}{4\Xi_u} \frac{\Delta \ln a}{\Delta \sigma}, \quad S_{11} - S_{12} = \frac{kT}{\Xi_u} \frac{\Delta \ln a}{\Delta \sigma}, \quad (17)$$

або ж, враховуючи константи деформаційного потенціалу $\Xi_u = 16,2$ eV для n-Ge та $\Xi_u = 9,2$ eV для n-Si [18], а також переходячи до десяткових логарифмів, запишемо остаточно робочу формулу для визначення модулів податливості S_{44} і $S_{11} - S_{12}$ в монокристалах n-Ge і n-Si:

$$S_{44} = 2,72 \cdot 10^{-4} \times T \frac{\Delta \lg(10^4 a)}{\Delta \sigma} \text{ Pa}^{-1}, \quad S_{11} - S_{12} = 1,66 \cdot 10^{-2} \times \frac{\Delta \lg(10^4 a)}{\Delta \sigma} \text{ Pa}^{-1}. \quad (18)$$

Необхідно зауважити, що в монокристалах n-Si, на відміну від n-Ge, через міждолинне розсіювання і зміну його внеску в деформацію при температурах, вищих 100 К [18], визначити модуль зсуву, вимірюючи лише один поздовжній п'єзоопір, складно.

Результати та їх обговорення. Побудували (рис. 1) експериментальні залежності поздовжнього п'єзоопору $\rho_\sigma/\rho_0 = f(\sigma)$ за одновісної деформації вздовж кристалографічного напрямку [111] для монокристалів n-Ge з концентрацією легувальної домішки Sb $N_d = 9 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ за різних фіксованих температур.

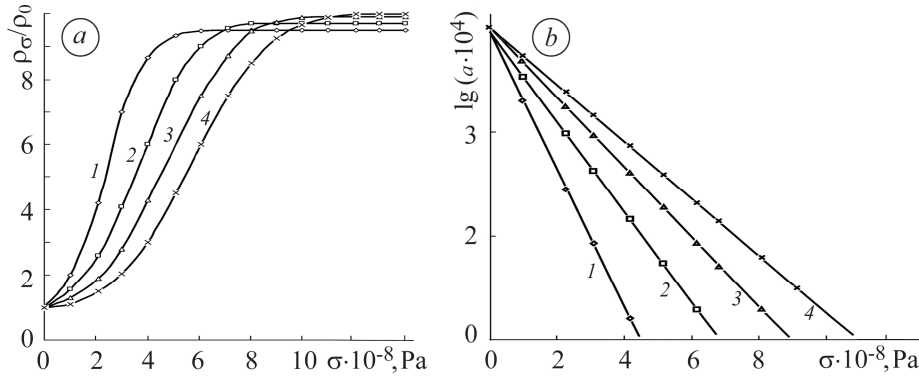


Рис. 1. Залежності $\rho_\sigma/\rho_0 = f(\sigma)$ (a) і $\lg(a \cdot 10^4) = f(\sigma)$ (b) для монокристалів n-Ge за різних температур: 1 – $T = 78$ К; 2 – 118; 3 – 158; 4 – 198.

Fig. 1. Dependences of $\rho_\sigma/\rho_0 = f(\sigma)$ (a) and $\lg(a \cdot 10^4) = f(\sigma)$ (b) for single crystals n-Ge on different temperatures: 1 – $T = 78$ К; 2 – 118; 3 – 158; 4 – 198.

Для всіх залежностей $\rho_\sigma/\rho_0 = f(\sigma)$ характерне зростання питомого опору зі збільшенням напруження з подальшим виходом на насичення за значень σ , які відповідають повному больцманівському переселенню електронів з долин, що піднялися, в долину, що опустилася, за шкалою енергій за одновісного стиску. Виявили, що з ростом температури підвищуються і механічні напруження, за яких значення п'єзоопору ρ виходять на насичення. Це природно, оскільки згідно із виразом (6) $n_2/n_1 = \exp(A\sigma/T)$, де $A = \text{const}$. Крім того, таке насичення відбувається практично за одних і тих самих значень ρ_∞/ρ_0 зі зростанням температури. Суть методу визначення модуля податливості S_{44} у монокристалах n-Ge за результатами вимірювання поздовжнього п'єзоопору, якщо $\sigma/[111]$, зводиться до того, що, обробляючи експериментальні залежності $\rho_\sigma/\rho_0 = f(\sigma)$ згідно з (14), одержуємо функцію $\lg(a \cdot 10^4) = f(\sigma)$, яка лінійно змінюється зі зростанням напруження σ (рис. 1b). За нахилом цієї прямої, коли задана температура, згідно з виразом (17), і визначимо модуль податливості $S_{44} = (1,45; 1,44; 1,46; 1,49) \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$. За середнього значення $S_{44} = 1,46 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ відхилення становить 2%, що добре узгоджується з відомими результатами [12, 13]. Згідно з формулами (4), відповідне значення модуля зсуву становитиме $0,68 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$, а одержане раніше [16] іншим методом – $0,67 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$. Відмітимо, що для монокристалів n-Ge з вказаною концентрацією легувальної домішки за вищих температур ($T > 200$ К) зі збільшенням деформації, крім перерозподілу електронів між долинами зони провідності, відчутніші переходи носіїв заряду з валентної зони в зону провідності (порушується умова (6), що суттєво впливає на хід залежностей $\rho_\sigma/\rho_0 = f(\sigma)$ і можливість коректного визначення модуля зсуву).

Подано (рис. 2a) експериментальні залежності $\rho_\sigma/\rho_0 = f(\sigma)$ для одновісно деформованих уздовж кристалографічного напрямку [100] монокристалів n-Si з різною концентрацією легувальної домішки фосфору при 78 К. Тут залежність

ρ_σ / ρ_0 нелінійно збільшується зі зростанням напруження σ з подальшим виходом всіх кривих на насичення. Це пояснюють зменшенням середньої швидкості електронів внаслідок перерозподілу під час деформації між чотирма менш рухливими долинами, що піднімаються вгору, та двома, що опускаються вниз за шкалою енергій. Такий перерозподіл завершується при цій температурі в зоні механічних напружень (0,5...0,6) GPa, про що і свідчить вихід залежностей $\rho_\sigma / \rho_0 = f(\sigma)$ на насичення. Зниження значень $\rho_\infty = \rho_0$ зі збільшенням концентрації легувальної домішки пов'язане з посиленням впливу домішкового розсіювання.

Аналогічно одержали залежності $\lg(a \cdot 10^4) = f(\sigma)$ для монокристалів n-Si з різною концентрацією фосфору (рис. 2b). За нахилом прямих $S_{11} - S_{12} = 0,976 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$. Згідно з формулами (4) відповідне значення модуля зсуву $G = 0,51 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$, а одержане у праці [16] іншим методом становить $0,49 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$. Подальше підвищення концентрації легувальної домішки або температури вимірів вище 100 K, коли деформація впливає на ймовірність міждолинного розсіювання, призводить до суттєвих відхилень функції $\lg(a \cdot 10^4) = f(\sigma)$ від лінійності. Це свідчить про те, що п'єзоопір у кристалах n-Si з концентрацією домішки $N_d \geq 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ зумовлений не лише болцманівським перерозподілом електронів між долинами. Виявляється, що тут частина електронів локалізована в забороненій зоні і стає можливою іонізація таких локалізованих станів зі збільшенням одновісної пружної деформації [12]. Обмеження за температурою застосування цього методу для визначення модуля зсуву для монокристалів n-Si, на відміну від n-Ge, пояснюють зміною вкладу міждолинного розсіювання [18].

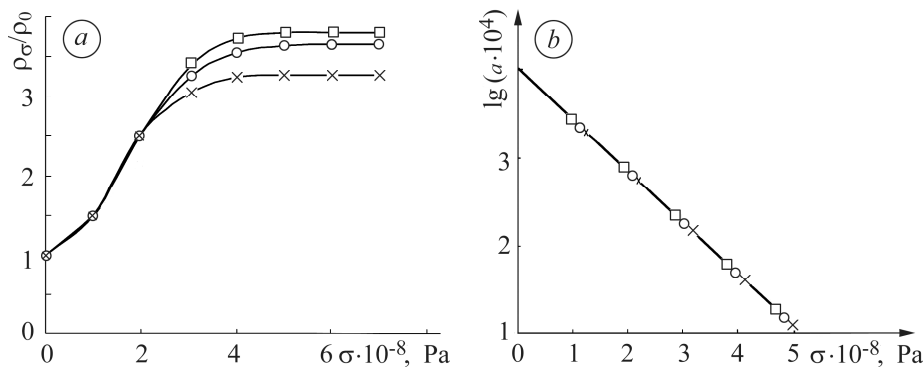


Рис. 2. Залежності $\rho_\sigma / \rho_0 = f(\sigma)$ (a) і $\lg(a \cdot 10^4) = f(\sigma)$ (b) для n-Si при 78 K для різних концентрацій легувальної домішки фосфору:
 $\square - N_d = 1,8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$; $\circ - 5,9 \cdot 10^{13}$; $\times - 1,3 \cdot 10^{15}$.

Fig. 2. Dependences of $\rho_\sigma / \rho_0 = f(\sigma)$ (a) and $\lg(a \cdot 10^4) = f(\sigma)$ (b) for n-Si at 78 K for different concentrations of alloying phosphorus impurity:
 $\square - N_d = 1.8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$; $\circ - 5.9 \cdot 10^{13}$; $\times - 1.3 \cdot 10^{15}$.

ВИСНОВКИ

За результатами вимірювань поздовжнього п'єзоопору для монокристалів n-Ge та n-Si з низьким та середнім рівнем легування домішками в умовах повної їх іонізації можна достатньо точно визначити модулі їх зсуву. Але для монокристалів n-Si при $T > 100 \text{ K}$ можуть виникнути додаткові похибки, пов'язані зі зміною вкладу в час релаксації електронів за одновісного тиску механізму міждолинного розсіювання. Тому компоненти тензора рухливості, а отже, і параметр анізотропії рухливості залежатимуть від одновісного тиску, а залежності $\lg(a \cdot 10^4) = f(\sigma)$ не будуть лінійними. Запропонований метод можна апробувати для таких технічно важливих багатодолинних напівпровідників, як GaAs, GaSb, CdSb тощо.

РЕЗЮМЕ. Получены выражения для определения модулей сдвига одноосно деформированных монокристаллов n-Ge и n-Si. В основе предложенного метода – механизм перераспределения электронов между минимумами зоны проводимости германия и кремния при одноосной деформации сжатия вдоль кристаллографических направлений [111] и [100]. С учетом полученных выражений и результатов измерений продольного пьезосопротивления для этих монокристаллов определены модули сдвига.

SUMMARY. The expressions for the calculation of the shear modulus for n-Ge and n-Si single crystals are obtained by solving the equations of the electrical conductivity for uniaxially deformed n-Ge and n-Si. The mechanism of electrons redistribution between the conduction band minima of germanium and silicon implemented under uniaxial compressive deformation along the crystallographic directions [111] and [100] respectively is the basis of the proposed method. The shear modulus for single crystals of n-Ge and n-Si are defined taking into account the obtained expressions and experimental results of longitudinal piezoresistance measurements.

1. *Claes C., Simoen E.* Germanium-Based Technologies Elsevir. – Oxford, 2007. – 480 p.
2. *Hari Singh Nalwa.* Silicon – Based Materials and Devices. – Los Angeles: Academic Press, 2001. – 290 p.
3. *Буряченко А. Г., Ранченко Г. С., Рябоконт С. М.* Результаты исследования параметрической надежности авиационных датчиков давления // Авиационно-космическая техника и технология. – 2013. – № 8. – С. 240–245.
4. *От полупроводниковых тензорезисторов к микроэлектронным датчикам / А. А. Дружинин, И. И. Марьямова, Е. Н. Лавитская, А. П. Кутраков, Ю. М. Панков // Датчики и системы. – 2001. – № 6. – С. 2–7.*
5. *Uniaxial Stress Engineering for High-Performance Ge NMOSFETs / M. Kobayashi, T. Iri-sawa, B. Magyari-Kope, K. Saraswat, H.-S.P. Wong, Y. Nishi // Electron Devices. – 2010. – 57, Issue 5. – P. 1037–1046.*
6. *Benjamin Lemke, Rajashree Baskaran, and Oliver Paul.* Piezoresistive CMOS sensor for out-of-plane normal stress // Sensors and Actuators A. – 2012. – 176. – P. 10–18.
7. *Normal-incidence Ge quantum-dot photodetectors at 1.5 μm based on Si substrate / S. Tong, J. Liu, L.J. Wan, K.L. Wang // Appl. Phys. Lett. – 2002. – 80. – P. 1189–1195.*
8. *Brunner K.* Si/Ge nanostructures // Rep. Prog. Phys. – 2002. – 65, № 1. – P. 27–72.
9. *Tuning the electro-optical properties of germanium nanowires by tensile strain / J. Greil, A. Lugstein, C. Zeiner, G. Strasser, and E. Bertagnolli // Nano Lett. – 2012. – 12. – P. 6230–6234.*
10. *Murphy-Armando F., Fagas G., and Greer J. C.* Deformation potentials and electron-phonon coupling in silicon nanowires // Nano Lett. – 2010. – 10 (3). – P. 869–873.
11. *Mescimin H.* Measurement of elastic constants at low temperatures by means of ultrasonic waves-data for silicon and germanium single crystals and fused silica // J. Appl. Phys. – 1953. – 24 (8). – P. 988–997.
12. *Баранский П. И., Елизаров А. И., Колomoец В. В.* Определение константы деформационного потенциала в сильно легированных кристаллах n-Ge // Физика и техника полупроводников. – 1974. – 8, № 4. – С. 806–808.
13. *Xuejie Liu, Liangfang Li, and Feng Lu.* Optical properties and mechanical properties of C, Si, Ge and 3C-SiC materials calculated from first principles theory // Cent. Eur. J. Phys. – 2013. – 1. – P. 1–13.
14. *Smith C.* Piezoresistance effect in germanium and silicon // Phys. Rev. – 1954. – 94, № 1. – P. 42–49.
15. *Малмейстер А. К., Тамуж В. П., Тетерс Г. А.* Сопротивление жестких полимерных материалов. – Рига: Зинатне, 1972. – 498 с.
16. *Полякова А. Л.* Деформация полупроводников и полупроводниковых приборов. – М.: Энергия, 1979. – 168 с.
17. *Bolslev I.* Influence of uniaxial stress on the indirect absorption edge in silicon and germanium // Phys. Rev. – 1966. – 143, № 2. – P. 636–647.
18. *Электрические и гальваномагнитные явления в анизотропных полупроводниках / П. И. Баранский, И. С. Буда, И. В. Даховский, В. В. Колomoец. – К.: Наук. думка, 1977. – 270 с.*

Одержано 23.12.2016