

Я.С. Буджак, А.О. Дружинін, І.П. Островський, С.М. Матвієнко  
**Ефект Зеебека в сильно легованих ниткоподібних  
кристалах Si-Ge**

*НУ "Львівська політехніка", НДЦ "Кристал",  
вул. Котляревського, 1, Львів, 79013, тел. (0322) 721632, e-mail: [druzh@polynet.lviv.ua](mailto:druzh@polynet.lviv.ua)*

В роботі вимірювався коефіцієнт Зеебека в деформованих та недеформованих ниткоподібних кристалах (НК) твердих розчинів Si-Ge в інтервалі температур 4,2-200 К. Подається аналіз одержаних результатів вимірювань з урахуванням процесу екранування потенціалів домішкових атомів носіями зарядів.

**Ключові слова:** ниткоподібні кристали, коефіцієнт Зеебека, перехід метал-діелектрик, низькі температури.

*Стаття постуила до редакції 04.03.2004; прийнята до друку 30.08.2004.*

## I. Вступ

Дослідження ефекту Зеебека у кристалах твердого розчину Si-Ge є актуальним, так як ці кристали є загальнопризнаними високо-температурними термоелектричними матеріалами [1,2]. Високі значення коефіцієнта Зеебека (~1 мВ/К) при кімнатній та низьких температурах дозволяють використовувати кристали Si, Ge у цьому інтервалі температур, зокрема для створення сенсорів температури [3]. Вивчення ефекту Зеебека при низьких температурах представляє інтерес з точки зору з'ясування процесів переносу носіїв заряду в кристалах, пов'язаних з такими явищами як захоплення носіїв фононами [4], стрибова провідність в сильно легованих зразках [5] та ін. Добрими модельними об'єктами для дослідження вище згаданих ефектів, а також для застосування в сенсорах є ниткоподібні кристали (НК). У наших попередніх роботах [6,7] проведено ґрунтовне вивчення (як експериментальне, так і теоретичне) ефекту Зеебека НК Si-Ge в інтервалі температур 300-500 К. Крім того, експериментально досліджено температурний хід коефіцієнта Зеебека цих кристалів в інтервалі температур 4,2-300 К [8]. Однак, ці результати поки що не мають належного теоретичного обґрунтування.

В роботі вимірювався коефіцієнт Зеебека в деформованих та недеформованих ниткоподібних кристалах (НК) твердих розчинів Si-Ge в інтервалі температур 4,2-200 К та проведений теоретичний аналіз одержаних результатів вимірювань з урахуванням процесу екранування потенціалів домішкових атомів носіями зарядів.

## II. Результати експерименту

НК твердого розчину Si-Ge вирощувались у закритій бромідній системі методом хімічно-транспортних реакцій з використанням золота як ініціатора росту. Вміст Ge у кристалах контролювався за допомогою методу мікрозондового аналізу. Встановлено, що молярний вміст Ge у вирощених НК становив  $0,01 \pm 0,05$ . Для досліджень вибиралися НК довжиною 10÷12 мм та ефективним діаметром 40÷50 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 з діелектричного боку ( $N_a = 10^{18} \text{ см}^{-3} - 4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ).

Ефект Зеебека в НК твердого розчину Si-Ge досліджувався за допомогою чотириконтактного методу [8] в температурному інтервалі 4,2÷200 К. Проведені вимірювання коефіцієнту Зеебека в деформованих та недеформованих НК. Деформацію зразків створювали в напрямку росту кристалів <111> за рахунок різниці коефіцієнтів термічного розширення твердого розчину Si-Ge та матеріалу підкладок, на яких закріплювалися НК, при охолодженні до температури рідкого гелію. Використовувалися мідна, алюмінієва та кварцова підкладки. Величини деформацій НК для різних підкладок при  $T = 4,2 \text{ К}$  становили: мідь  $\varepsilon = -3,81 \cdot 10^{-3}$ , алюміній  $\varepsilon = -4,4 \cdot 10^{-3}$  та кварц  $\varepsilon = +4,7 \cdot 10^{-4}$ . Зразки піддавались як деформації розтягу (кварцова підкладка), так і деформації стиску (алюмінієва та мідна підкладки).

Результати вимірювань коефіцієнта Зеебека для НК Si-Ge з концентрацією акцепторів  $N_a = 4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  в інтервалі температур 4,2-200 К наведені на рис. 1. На цьому рисунку наведені температурні залежності коефіцієнта Зеебека для вільного зразка (крива 1) та для зразків при їх деформації розтягу (крива 2) та стиску (крива 3), відповідно. Як видно з рис. 1, деформація розтягу призводить до збільшення коефіцієнта Зеебека зразків у всій вимірюваній області температур. Вплив деформації стиску на поведінку коефіцієнта Зеебека істотно залежить від температури. Так при температурі порядку 50 К деформація зовсім не впливає на величину коефіцієнта Зеебека, при  $T > 50 \text{ К}$  – призводить до його зменшення порівняно з вільним зразком, як і повинно спостерігатися для класичних напівпровідникових кристалів, а при  $T < 50 \text{ К}$  спостерігається аномальна поведінка коефіцієнта Зеебека – його незначне збільшення порівняно з вільним зразком в температурному інтервалі 6 – 50 К та істотне зростання при  $T < 5 \text{ К}$ . Таку аномальну поведінку коефіцієнта Зеебека при  $T < 50 \text{ К}$  ми пов'язуємо з особливостями стрибкової провідності в сильно легованих НК при їх деформації [9].

### III. Обговорення результатів

В роботах [6,7] уже відмічалось, що валентна зона Si-Ge має складну структуру. Вона містить два типи дірок із складними спектральними законами дисперсії, що дуже сильно ускладнює розрахунок кінетичних властивостей кристалів. Але в цитованій роботі показано, що коли ввести ефективну масу густини станів  $m_{dp}$  дірок, то коефіцієнт ефекту Зеебека  $\alpha$  та концентрацію дірок  $p$  в зоні можна розраховувати за такими простими відомими формулами:

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[ \frac{F_{r+2}(\mu^x)}{F_{r+1}(\mu^x)} - \mu^x \right], \quad (1)$$

$$p(\mu^x) = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \left( \frac{2\pi m_{dp} RT}{h^2} \right)^{3/2} \times F_{3/2}(\mu^*), \quad (2)$$

де  $F_m(\mu^x)$  – відомі інтеграли Фермі,  $h$  – постійна Планка,  $e$  – величина заряду електрона,  $\mu^x$  – приведений хімічний потенціал,  $r$  – показник розсіювання, який залежить від механізму розсіювання дірок на однотипних дефектах кристалічної ґратки. Так, наприклад, для розсіювання на іонізованих домішках кристалу  $r = 2$ .

Застосуємо формули (1), (2) для аналізу експериментальних вимірювань коефіцієнта Зеебека в недеформованому НК. Цей аналіз показує, що в досліджуваному зразку значне зростання  $\alpha$  з підвищенням температури зумовлене зменшенням виродження дірок та зменшенням їх концентрації в  $r$ -зоні. Це, на перший погляд, не зовсім зрозумілий процес. Проте, якщо врахувати, що при високих концентраціях носіїв струму кулонівський потенціал домішкових станів екранується, то це призводить до зміни їх енергії активації. В цьому випадку енергія активації починає залежати як від концентрації носіїв заряду, так і від температури.

В роботі [10] показано, що у випадку екранування енергія активації домішкових станів описується такою формулою:

$$\Delta E_{a,g}^* = \Delta E_{a,g} \left[ 2 \frac{(\text{Re}(x) - 1)^3}{yR(x)^2} - \frac{(\text{Re}(x) - 1)^2 + \text{Im}(x)}{y^2} \right] = \Delta E_{a,g} F(x), \quad (3)$$

де  $\Delta E_{a,g}^*$  – енергія активації домішок у відсутності

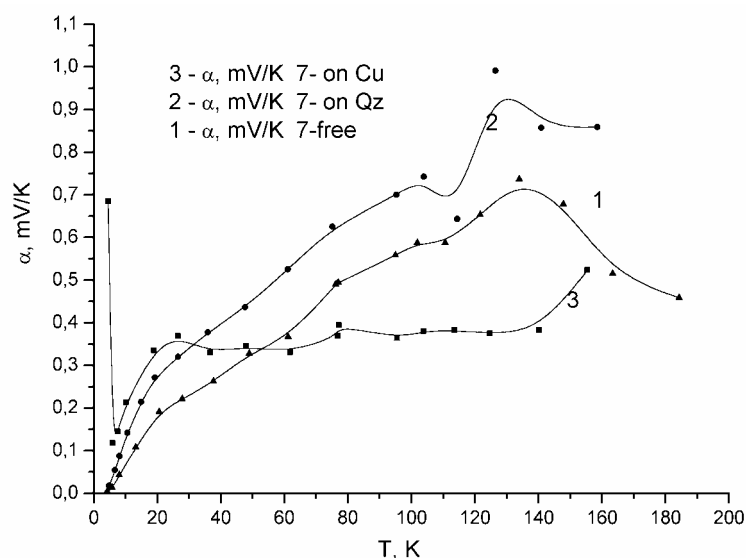


Рис. 1. Залежності коефіцієнта Зеебека від температури НК Si-Ge ( $N_a = 4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ): 1 – недеформований зразок; 2 – при деформації розтягу; 3 – при деформації стиску.

екранування,  $y = 2 \frac{r_0}{a^*}$ ,  $r_0$  – радіус екранування,  $a^*$  – ефективний радіус борівської орбіти домішкових атомів,  $Re(x)$  та  $Im(x)$  – дійсна та уявна частина основного кореня  $x(y)$  такого кубічного рівняння:

$$x^3 - ux^2 - ux + 2y = 0 \quad (4)$$

Це рівняння має три корені, але лише один основний  $x(y)$  відповідає умовам задачі.

В зв'язку з тим, що

$$y = 2 \frac{r_0}{a^*} = \frac{35,342}{\kappa^{1/2} T^{1/2}} \left( \frac{m_0}{m_{dp}} \right)^{1/4} \times \quad (5)$$

$$\times F_{1/2}(\mu^*)^{-1/2} = y(\mu^*, T),$$

де  $\chi$  – діелектрична постійна ґратки,  $m_0$  – маса вільного електрона, енергія активація домішок (3) є функцією  $y(\mu^*, T)$ , а отже вона є функцією температури  $T$  та  $\mu^*(T)$ .

Функція  $F(x(y))$  (у формулі (3)) є монотонно зростаючою функцією  $y = y(\mu^*, T)$ . Вона має такі характерні особливості:

$F(x(y)) < 0$  для  $y(\mu^*, T) < 2$ ;  $F(x(y)) = 0$  для  $y(\mu^*, T) = 2$ ;  $F(x(y)) > 0$  для  $y(\mu^*, T) > 2$ ;  $F(x(y)) \rightarrow 1$  для  $y(\mu^*, T) \rightarrow \infty$ .

Фізично це означає, що локальні енергетичні рівні домішкових атомів в кристалах можуть існувати лише для  $y(\mu^*, T) > 2$ . Для  $y(\mu^*, T) \leq 2$  ці рівні зливаються з енергетичними рівнями дозволеної зони енергії, а валентні електрони домішкових атомів делокалізуються і тому їх енергія активації дорівнює нулю, а від'ємні значення  $\Delta E_{a,g}^*$  (3) фізичного змісту не мають.

Щоб зіставити експериментальні дані

коефіцієнта Зеебека  $\alpha(\mu^*)$ , який ми даємо на рис. 2 (крива позначена точками), з розрахованими значеннями за формулою (1) необхідно знати приведений хімічний потенціал  $\mu^*$ .

Для цього  $\mu^*$  треба визначити із рівняння нейтральності в умовах екранування домішок, яке сильно його ускладнює.

Такі пробні розрахунки показали, що процес екранування домішок призводить до немонотонних залежностей  $\mu^*(T)$  та  $\alpha(\mu^*)$  від температури, які дійсно в нашому випадку спостерігаються експериментально.

На рис. 2 таку залежність показано пунктирною кривою для модельного зразка Si-Ge з концентрацією акцепторів  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  з енергією активації 0,015 eV.

Розрахунки цієї кривої показали, що в інтервалі температури (100-160) K концентрація дірок зменшується з підвищенням температури, подібно як це має місце для експериментальної кривої в інтервалі (20-140) K. Тобто, ці розрахунки підтверджують, що досліджуваний експериментально зразок – сильно легований акцепторними домішками з мілкими локальними енергетичними рівнями. В зв'язку з цим в ньому спостерігається процес екранування, який, хоч якісно, але досить ймовірно пояснює експериментальні результати. Проте, досягнути задовільного збігу розрахованих та експериментальних даних ми не змогли. Аналіз показав, що для покращення цього збігу треба вважати, що енергія іонізації акцепторів з мілкими локальними енергетичними рівнями  $\Delta E_{a,g}$  (а не  $\Delta E_{a,g}^*$ ) зростає з підвищенням температури, тобто

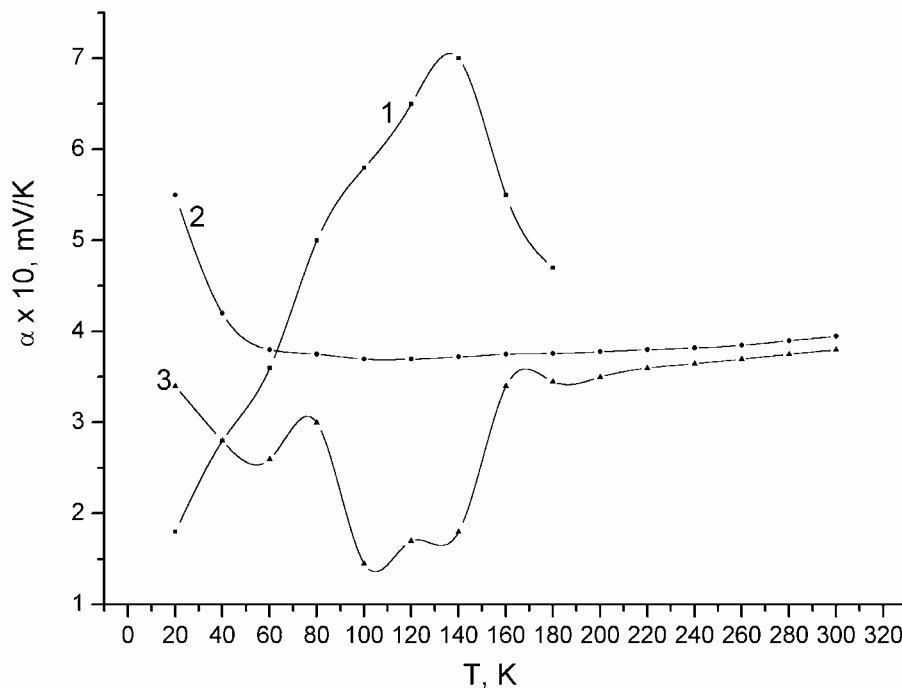


Рис. 2. Залежності коефіцієнта Зеебека від температури НК Si-Ge: 1 – експериментальні дані; 2, 3 – розраховані результати для модельного зразка без врахування і з врахуванням ефекту екранування.

$\Delta E_{a,g} = \Delta E_{a,g}(T)$ . Але, на жаль, ми не маємо про це ніякої інформації, хоч така залежність дуже ймовірна. Ця ймовірність підтверджується тим, що коефіцієнт Зеебека  $\alpha(\mu^*)$ , як показано на рис. 1, досить помітно залежить від деформації зразку. Ми вважаємо, що ця залежність обумовлюється зміною енергії іонізації акцепторів  $\Delta E_{a,g}$  під дією деформації. Ця зміна фізично еквівалентна зміні енергії іонізації під впливом зміни температури. Другою причиною незадовільного збігу теоретичних та експериментальних даних є те, що ми не враховували процесів ймовірного захоплення носіїв фононами в досліджуваному інтервалі температур.

Для порівняння на рис. 2 неперервною лінією показана залежність коефіцієнта Зеебека  $\alpha(\mu^*)$  від температури для модельного зразка, але без урахування процесу екранування. Ця крива описує типову залежність коефіцієнта  $\alpha$  від температури для сильно легованих напівпровідників. В цьому випадку концентрація дірок зростає неперервно у всьому досліджуваному інтервалі температури від  $5,1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  до  $1,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

В наших вимірюваннях в температурному інтервалі (4,2-140) К концентрація дірок в р-зоні зменшується від  $1,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  до  $5,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , а в інтервалі (140-180) К вона збільшується до значення

$1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Дуже подібні зміни з концентрацією дірок відбуваються і у модельному зразку, який описується пунктирною кривою на рис. 2.

#### IV. Висновки

Проведені вимірювання коефіцієнта Зеебека для деформованих та недеформованих ниткоподібних кристалів Si-Ge з концентрацією акцепторів  $N_a = 1 \times 10^{18} - 4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  в інтервалі температур 4,2-200 К Показано, що деформація розтягу призводить до збільшення коефіцієнта Зеебека зразків у всій вимірюваній області температур. Виявлена складна температурна поведінка коефіцієнта Зеебека при деформації стиску, яка пояснюється особливостями стрибкової провідності в сильно легованих НК.

Виконаний теоретичний аналіз одержаних результатів вимірювань коефіцієнта Зеебека вільних НК Si-Ge з урахуванням процесу екранування потенціалів домішкових атомів носіями зарядів. Одержана якісна відповідність теоретичних та експериментальних даних, яка підтверджує справедливості вибраної фізичної моделі переносу носіїв заряду у кристалах.

- [1] M.N. Tripathi, C.M. Bhandari. High-temperature thermoelectric performance of Si-Ge alloys // *J. Phys: Cond. Matter*, **15**, pp. 5359-5370 (2003).
- [2] A Slack Glen, A. Hussain Moayyed. The maximum possible conversation efficiency of silicon-germanium thermoelectric generators // *J. Appl. Phys.*, **70** (5), p. 2694 (1991).
- [3] A.W. Van Herwaarden, P.M. Sarro. Thermal sensors based on the Seebeck effect // *Sensors and Actuators*, **10**, p. 321 (1986).
- [4] А.Т. Лончаков, И.М. Цидильковский, Г.А. Матвеев. Термоэдс n-Ge вблизи перехода метал-диэлектрик // *ФТП*, **22**, с. 839 (1988).
- [5] A.G. Andreev et al. Thermopower of neutron transmutation-doped Ge:Ga in the hopping region // *Phys. Stat. Sol. (B)* **205**, с. 381 (1998).
- [6] Ya.S. Budzak, S.S. Varshava, I.P. Ostrovskii. Theoretical and experimental base of Seebeck element design by use of semiconductor whiskers // *Proceeding of 8<sup>th</sup> Int. Symp. on temperature and thermal measurement*, Berlin, Germany, pp. 103-106 (2001).
- [7] Я.С. Буджак, С.С. Варшава, И.П. Островский. Исследование термоэлектрических эффектов в нитевидных кристаллах p-Si // *Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **3**, сс. 50-52 (2002).
- [8] А.О. Дружинін, І.П. Островський, Н.С. Лях, С.М. Матвієнко. Деформаційно-стимульовані ефекти у ниткоподібних кристалах твердого розчину Ge-Si // *Вісник НУ "Львівська політехніка": Електроніка*, **482**, сс. 105-111 (2003).
- [9] А.О. Дружинін, І.П. Островський, Н.С. Лях, С.М. Матвієнко. Термо-е.р.с. ниткоподібних кристалів твердих розчинів Si-Ge // *IV Міжнародн. школ.-конференції "Актуальні проблеми фізики напівпровідників"*, Україна, Дрогобич, с. 146 (2003).
- [10] Я.С. Буджак, А.О. Дружинін, І.В. Павловський, Ю.М. Ховерко. Питомий опір кремнію р-типу провідності в умовах екранування домішкових центрів носіями заряду // *Фізика і хімія твердого тіла*, **3**, сс. 396-400 (2002).

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

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

## **Seebeck Effect in Heavily Doped Si-Ge Whiskers**

*National University "Lvivska polytechnika", Sci.-Research Center "Crystal",  
1, Kotlyarevsky Str., Lviv, 79013, Ukraine, Phone: 38 0322 721632, e-mail: [druzh@polynet.lviv.ua](mailto:druzh@polynet.lviv.ua)*

In the paper Seebeck coefficient for strained and unstrained Si-Ge whiskers in temperature range 4,2-200K was measured. An analysis of the results obtained accounting screening of potential of impurity atoms by charge carriers is provided.