

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

КОГУТ ЮРІЙ РОМАНОВИЧ



УДК 621.315.592

**ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ТА МАГНЕТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ
НИТКУВАТИХ КРИСТАЛІВ $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ТА СТВОРЕННЯ НА ЇХ ОСНОВІ
СЕНСОРІВ ТЕПЛОВИХ ВЕЛИЧИН**

05.27.01 – твердотільна електроніка

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2009

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Національному університеті «Львівська політехніка»
Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Дружинін Анатолій Олександрович,
Національний університет “Львівська політехніка”,
завідувач кафедри напівпровідникової електроніки

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, с.н.с.
Ащеулов Анатолій Анатолійович
Інститут термоелектрики Національної академії наук
та Міністерства освіти і науки України, м. Чернівці,
головний науковий співробітник

доктор технічних наук, професор
Голяка Роман Любомирович
Національний університет “Львівська політехніка”,
професор кафедри електронних приладів

Захист відбудеться 29 квітня 2009 р. о _____ год. на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.12 у Національному університеті “Львівська політехніка”
(м. Львів, вул. С. Бандери, 12)

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Національного
університету “Львівська політехніка” (м. Львів, вул. Професорська, 1)

Автореферат розісланий “ ____ ” березня 2009 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.052.12



Заячук Д.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Невпинний розвиток техніки і технологій ставить перед сучасною наукою завдання розроблення високочутливих, швидкодіючих, мініатюрних і надійних сенсорів фізичних величин, без яких важко уявити будь-який технологічний процес. Завдання ускладнюється проблемами забезпечення відтворюваності параметрів сенсорів, автоматизації процесу вимірювання, сумісності з сучасними пристроями обробки інформації та працездатності в будь-яких умовах експлуатації за максимально спрощеної та дешевої технології. Розвиток космічної техніки, кріомедицини, кріоелектроніки тощо неможливий без розроблення сенсорів для кріогенного інтервалу температур, працездатних в магнетних полях і за високих механічних навантажень. Втім це не виключає необхідності розроблення і удосконалення сенсорів фізичних величин для підвищених температур. Ці проблеми сьогодні вирішуються тільки з допомогою високих технологій з використанням перспективних напівпровідникових матеріалів.

Незважаючи на те, що на сучасному ринку присутні низка сенсорів теплових величин для інтервалів кліматичних та підвищених температур, досі до кінця не вирішено як проблему низькотемпературних вимірювань з допомогою високочутливих і малоінерційних приладів, так і проблему часової стабільності характеристик і стійкості сенсорів до зовнішніх впливів. Перспективним матеріалом в цьому разі є тверді розчини $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, відомі як одні із кращих термоелектриків, і зокрема їх ниткуваті кристали (НК), завдяки мініатюрності, високим механічній міцності та чутливості. Ниткуваті кристали є також унікальним матеріалом для дослідження фізичних властивостей напівпровідників, зокрема, їх зміни під дією температури, деформування та магнетного поля, що водночас є основою для створення сенсорів теплових і механічних величин. З точки зору застосування у термометрії в широкому інтервалі температур, включаючи екстремальні, терморезистивні та термоелектричні властивості НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ під дією різних зовнішніх впливів досліджені недостатньо. Також досі практично не проводились дослідження їх магнетних властивостей, зокрема, магнетної сприйнятливості (МС), які визначають вплив магнетного поля на характеристики НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. В зв'язку з цим виникає низка проблем (термічна стабілізація термометричних характеристик НК, забезпечення високої чутливості, малої інерційності та відтворюваності параметрів, інтеграція сенсорів з сучасними вимірювальними системами), пов'язаних із створенням сенсорів теплових величин для широкого інтервалу температур на основі згаданих мікрочистот. Актуальність досліджень зумовлена вимогами до надійності роботи сенсорів теплових величин в екстремальних умовах і їх застосування в сучасних метрологічних системах.

Тому не викликає сумніву доцільність комплексного дослідження кінетичних (електропровідність, коефіцієнт термоЕРС, магнетоопір (МО)) і магнетних властивостей легованих НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в широкому інтервалі температур за впливу зовнішнього магнетного поля, деформування. Цікавими також є дослідження НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, легованих комплексами домішок, що включають рідкоземельні елементи

(наприклад, гафній), оскільки такі матеріали є не тільки термостабільними, а й радіаційно стійкими.

Проведені дослідження дозволять спрогнозувати параметри чутливих елементів і створити мініатюрні та високочутливі сенсори теплових величин на основі легованих НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ для інтервалів низьких та підвищених температур, дієздатних за дії зовнішніх магнетних полів, що знайдуть широке застосування в різних галузях народного господарства України.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась відповідно до напрямків наукової діяльності кафедри напівпровідникової електроніки Національного університету "Львівська політехніка" за держбюджетними темами Міністерства освіти і науки України: "Дослідження низькотемпературних деформаційно-стимульованих ефектів в напівпровідникових мікрокристалах і структурах та розробка сенсорів на їх основі" (2004–2005 рр., номер державної реєстрації 0104U002303), "Дослідження низькотемпературних характеристик напівпровідникових мікрокристалів і структур в полях ефективного зовнішнього впливу для створення сенсорів" (2006–2007 рр., номер державної реєстрації 0106U001337), госпдоговірною темою № М184–2007–1/0180 з Науково–виробничим підприємством "Карат", дочірнім підприємством ВАТ «Концерн–Електрон» Мінпромполітики України, а також у рамках міжнародного наукового співробітництва з Міжнародною лабораторією сильних магнетних полів і низьких температур (МЛСМПіНТ, м. Вроцлав, Польща).

Мета та задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей зміни терморезистивних, термоелектричних та магнетних характеристик легованих ниткуватих кристалів твердого розчину $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в широкому інтервалі температур для прогнозування параметрів та створення сенсорів теплових величин, дієздатних в складних умовах експлуатації.

Для досягнення цієї мети було поставлено наступні завдання:

- дослідити поведінку електропровідності НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\langle\text{B}\rangle$ за низьких і підвищених температур під дією деформування та магнетного поля і встановити вплив степеня легування на електропровідність для прогнозування параметрів сенсорів з терморезистивним принципом дії;
- вивчити вплив рідкоземельної домішки на транспорт носіїв заряду в НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\langle\text{B}, \text{Hf}\rangle$ і на характеристики термоперетворювачів на їх основі в широкому інтервалі температур та за дії магнетного поля;
- дослідити температурну і польову залежності магнетоопору, магнетної сприйнятливості та намагнетченості НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ для поглиблення знань про природу і характер механізмів провідності за низьких температур;
- вивчити і встановити оптимальні співвідношення впливу степеня і типу легування, магнетного поля та деформування на термоЕРС НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ для створення сенсорів теплових величин з відтворюваними і прогнозованими параметрами;

- визначити термоелектричні параметри легованих НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ і провести оцінку їх стабільності, чутливості та ефективності використання у сенсорах теплових величин, дієздатних в складних умовах експлуатації;
- розробити концепцію та створити сенсори температури і різниці температур, працездатні в умовах впливу зовнішніх магнетних полів, для вимірювань в інтервалах криогенних та підвищених температур.

Об'єкт дослідження. Ниткуваті кристали твердого розчину $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0,01-0,1$) p-типу провідності, леговані домішкою бору і комплексами домішок $\langle \text{B}, \text{Au} \rangle$ та $\langle \text{B}, \text{Hf} \rangle$ до концентрацій з діелектричного боку переходу метал-діелектрик (ПМД), та сенсори теплових величин на їх основі.

Предмет дослідження. Терморезистивні та термоелектричні характеристики, магнетоопір та магнетні властивості НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в широкому інтервалі температур і магнетних полів та їх зміна внаслідок деформування.

Методи дослідження. Для контролю якості досліджуваних зразків НК використовували електронну та оптичну мікроскопію. Склад твердого розчину визначали методом мікрозондового аналізу.

Високоточні вимірювання електричного опору та термоЕРС ненапружених і деформованих зразків НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ за низьких температур проводили у гелієвих криостатах за спеціально розробленою методикою з використанням сучасних цифрових метрологічних засобів. Магнетоопір НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ за низьких температур досліджували за допомогою біттерівських магнетів, а для дослідження магнетних властивостей НК використовували метод Фарадея. Дослідження проводили в Міжнародній лабораторії сильних магнетних полів та низьких температур (м. Вроцлав, Польща).

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше встановлено зв'язок між особливостями низькотемпературної поведінки терморезистивних та термоелектричних властивостей НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ за впливу магнетного поля і деформування та особливостями польових і температурних залежностей магнетних характеристик НК, легованих домішками до концентрацій з діелектричного боку ПМД, що покладені в основу концепції створення та прогнозування параметрів сенсорів теплових величин:

- встановлено, що різке зростання коефіцієнтів тензочутливості та термоЕРС, а також від'ємний магнетоопір в НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\langle \text{B} \rangle$ з концентрацією бору з діелектричного боку ПМД, за низьких температур зумовлені наявністю стрибкової провідності по делокалізованих станах верхньої зони Хаббарда з енергією активації $\Delta\epsilon_2^d$, значення якої зменшується з підвищенням концентрації домішки та зменшенням ступеня деформування стиском;
- виявлено істотне зменшення значення магнетної сприйнятливості НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\langle \text{B} \rangle$ в порівнянні з масивними зразками і появу парамагнетної складової МС за низьких температур, що пов'язано з наявністю магнетних моментів обірваних зв'язків, локалізованих в нанопоруватій оболонці ниткуватих

кристалів, та антиферомагнетної обмінної взаємодії делокалізованих носіїв в процесі стрибкової провідності по верхній зоні Хаббарда;

- експериментально виявлено можливість температурної стабілізації коефіцієнта Зеєбека та термоелектричної добротності НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ шляхом їх деформування за низьких температур та за допомогою комплексного легування зразків домішками бору та золота або гафнію за підвищених температур, що може бути використано для покращення характеристик сенсорів теплових величин з термоелектричним принципом дії;
- запропоновано принципи створення нових сенсорів теплових величин з використанням термоелектричного ефекту для криогенних (20–120 К) та підвищених (350–525 К) температур, працездатних в складних умовах експлуатації.

Практичне значення роботи полягає в тому, що результати досліджень використано для створення сенсорів криогенних та підвищених температур, а також різниці температур:

- запропоновано конструктивне вдосконалення сенсорів теплових величин, що полягає в деформуванні стиском чутливого елемента з НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, легovanого бором, за низьких температур та комплексного легування домішками бору і золота або гафнію за підвищених температур, для стабілізації коефіцієнта Зеєбека;
- створено сенсори температури та різниці температур з комбінованими терморезистивним і термоелектричним принципами дії на основі НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, легovanаних бором, для інтервалу криогенних температур (20–120 К);
- створено високочутливі сенсори теплових величин для підвищених температур (350–525 К) на основі НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, легovanого комплексом домішок <В, Au>;
- показано можливість температурної стабілізації термоелектричних параметрів твердого розчину шляхом введення рідкоземельної домішки (Нf), що може бути використано для створення радіаційно стійких сенсорів теплових величин для широкого інтервалу температур.

Виготовлені сенсори температури та різниці температур було застосовано у термоелектричних перетворювачах і термоперетворювачах опору для низьких температур у НВО “Термоприлад” (м. Львів). Низько– та високотемпературні сенсори температури використовували для виконання наукових досліджень в НДЦ “Кристал” і у навчальному процесі кафедри напівпровідникової електроніки Національного університету “Львівська політехніка”.

Особистий внесок здобувача в отриманні наукових результатів. У нижче зазначених роботах здобувачу належить: підготовка зразків НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ <В>, <В, Au> та <В, Нf> до експериментів та опрацювання результатів досліджень їх термоелектричних характеристик за низьких [1, 2, 7, 4, 11, 12–13, 14, 17–19, 20–21, 22] та високих температур [1, 2, 11, 14, 20–21, 22], магнетних властивостей НК [3, 9, 16–17, 18, 23] та магнетоопору [3, 5, 6, 8, 10, 18, 23] в інтервалі температур 4,2–300 К; розрахунок температурних залежностей коефіцієнта тензочутливості [5],

значень енергій активації $\Delta\varepsilon_1$, $\Delta\varepsilon_2$ та $\Delta\varepsilon_3$ в легованих НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ [5, 17]; розрахунок основних термоелектричних параметрів НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ як чутливих елементів сенсорів теплових величин [1, 2, 4, 11, 14, 22]; побудова графічних залежностей для теоретичного аналізу механізмів провідності та розсіювання носіїв заряду в слаболегованих НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\langle\text{B}, \text{Hf}\rangle$ [5, 6, 8, 17, 18]; теоретичний аналіз і пояснення результатів дослідження термоелектричних [2, 4, 22], магнетних властивостей [3, 9, 18, 22] та магнетоопору НК [3, 10, 18, 23]; розроблення фізичної концепції створення сенсорів теплових величин для інтервалу низьких та підвищених температур [1, 2, 4, 7, 11–13, 14, 21, 22]. В усіх роботах спільно із співавторами проведено постановку задач та інтерпретацію експериментальних результатів, аналіз виявлених ефектів та особливостей і підготовку публікацій до друку.

Апробація основних результатів досліджень. Основні результати дисертації доповідались та обговорювались на таких наукових конференціях та симпозіумах: V Междун. научно–практ. конф. “Современные информационные и электронные технологии”. СИЭТ-2004, Одесса, 17–21 мая 2004 г; I–II International conference “Electronics and applied physics”. (November, 24–27, 2005, Kyiv, Ukraine; October, 11–14, 2006, Kyiv, Ukraine); International Conference TCSET ’2006–2008, Lviv–Slavsko, Ukraine (February 28 – March 4, 2006; February 19 – February 23, 2008); IX Konferencija Naukowa “Czujniki Optoelektroniczne i Elektroniczne” (COE–2006). Kraków - Zakopane, 19–22 czerwca 2006; E–MRS Spring meeting, Strasbourg, France (2006, 2008); Міжнар. конф. “Фізика і технологія тонких плівок” (МКФТТП–Х, Івано-Франківськ, Україна, 2005; МКФТТП–ХІ, 7–12 травня 2007 р, Івано-Франківськ, Україна); E–MRS 2006 Fall Meeting, Warsaw (Poland), 4th–8th September, 2006; Міжнар. наук.-техн. конф. “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (Одеса, 26–30 червня 2006 р; Одеса, 2–6 червня 2008 р.); III Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Україна, Одеса, 17–22 червня 2007 р; XII Міжнародний форум з термоелектрики, Чернівці, 16–19 липня 2007 р.; Міжрегіональний науковий семінар «Сучасні проблеми електроніки», Львів, 31 січня – 1 лютого 2008р. та на щорічних Відкритих науково–технічних конференціях професорсько–викладацького складу Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету “Львівська політехніка” з проблем електроніки (Львів, 2005 – 2008).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 23 наукові роботи: 10 статей у фахових журналах, 12 тез у матеріалах конференцій, 1 патент України.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з вступу, п’яťох розділів, висновків, списку використаних джерел, який налічує 164 бібліографічних найменувань, та додатку. Робота викладена на 179 сторінках, містить 66 рисунків і 10 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** проведено обґрунтування теми дисертації та її актуальності, визначено основні завдання роботи для досягнення мети роботи, описано зв’язок

роботи з науковими темами, новизну отриманих наукових результатів, їх практичне значення, наведено дані про апробацію роботи.

Перший розділ присвячено огляду сучасних методів отримання НК Si, Ge та $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ і оцінці стану вивчення властивостей ниткуватих кристалів $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ з точки зору сенсорного застосування. Наводяться дані з вивчення їх електрофізичних, термоелектричних та магнетних характеристик в полях зовнішнього впливу і розроблення сенсорів теплових величин на їх основі.

Одними із найпоширеніших методів отримання НК Si, Ge та $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ є вирощування за механізмом “пара–рідина–кристал” в процесі фізичного або хімічного осадження з газової фази в закритих або проточних галогенідних системах. Перевагою ампульного методу (закрита система), крім простоти і економічності, є можливість здійснення легування мікрочастин безпосередньо у процесі росту і керування їх геометрією та електричними параметрами.

За низьких температур в напівпровідниках проявляються такі основні механізми електропровідності: провідність по іонізованих домішках, стрибкова провідність (СП) по делокалізованих домішкових станах та СП по локалізованих станах домішкової зони.

Численні дослідження електрофізичних властивостей Si, Ge, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ та інших напівпровідників показують, що переходу метал–діелектрик у них можна досягнути не тільки зміною ступеня легування кристала, а й за допомогою деформування чи зовнішнього магнетного поля. У результаті їх впливу істотно змінюються електрофізичні властивості масивних та ниткуватих кристалів кремнію, германію чи їх твердого розчину: деформування викликає ефект п’єзоопору, а магнетне поле – магнетоопору, величина якого, в залежності від ступеня легування, змінюється з магнетним полем за різними законами: від експоненційного для напівпровідників з концентрацією носіїв з металевого боку ПМД до квадратичного та степеневого – для зразків з концентрацією носіїв з діелектричного боку ПМД. Варто відзначити, що характер впливу магнетного поля на властивості НК легованих Si та $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в значній мірі визначається їх магнетними характеристиками, які на сьогодні, зокрема за криогенних температур, вивчені недостатньо.

Огляд існуючих сенсорів температури і порівняльний аналіз їх термометричних параметрів вказує на низку проблем, пов’язаних із створенням сенсорів теплових величин для широкого інтервалу температур на основі НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ як перспективного термоелектричного матеріалу, в зв’язку з недостатнім вивченням їх терморезистивних, термоелектричних, магнетних та інших характеристик.

Аналіз стану проблеми обґрунтовує актуальність поставленої задачі дисертаційної роботи.

У **другому розділі** описано методику підготовки зразків НК твердого розчину $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ р-типу провідності до досліджень та проведення експериментів з вивчення їх терморезистивних, термоелектричних та магнетних властивостей за низьких і підвищених температур та впливу магнетного поля і деформування.

НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0,01-0,1$) р-типу провідності, леговані домішками бору, золота і гафнію до концентрацій з діелектричного боку переходу метал-діелектрик та кристалографічною орієнтацією $\langle 111 \rangle$, одержували методом хімічних транспортних реакцій в закритому бромідному процесі. Склад твердого розчину контролювали з допомогою мікрозондового аналізу. Досліджували НК завдовжки до 15 мм і завтовшки 0,1–80 мкм.

Властивості НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ за дії деформування досліджували в інтервалі температур 4,2–300 К за допомогою методики, що полягала в наклеюванні НК на металеві (стиск) або кварцову (розтяг) підкладки. Внаслідок різниці коефіцієнтів температурного розширення матеріалу підкладки та твердого розчину під час охолодження до температури рідкого гелію, задавались значення деформації НК від $+4,7 \times 10^{-4}$ до $-4,37 \times 10^{-3}$ відн. од.

Описано методику проведення вимірювань за впливу магнетних полів в інтервалі 0–14 Тл, яка дозволила дослідити магнетоопір НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ з різним ступенем легування за низьких температур. Магнетне поле створювали за допомогою біттерівського магнету.

Розроблено методику підготовки зразків мікронних та субмікронних НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ до досліджень польових та температурних залежностей їх магнетної сприйнятливості та намагнетченості. Дослідження проводили методом Фарадея в інтервалі магнетних полів 0–4,3 кЕ за температур 4,2–300 К з допомогою ваги Кана, яка дозволяє вимірювання магнетного моменту (намагнетченості) з точністю $\sim 1\%$. Розміри циліндричних зразків по висоті і в перерізі не перевищували 4 мм.

Коефіцієнт термоЕРС НК в інтервалі температур 4,2–550 К визначали за допомогою чотирьохконтактного методу, що дозволяє вимірювати температуру, а також градієнт температури вздовж осі НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Температуру холодного кінця контролювали за допомогою термопари $\text{Cu-Cu}\langle\text{Fe}\rangle$ з точністю $\pm 0,1$ К. Вихідні сигнали термопари та сенсора магнетного поля, а також термоЕРС в НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ вимірювали цифровими вольтметрами фірми Keithley з точністю до ± 1 мкВ.

Фіксовані температури вставки кріостату під час магнетних досліджень та стабілізацію температури досліджуваних зразків забезпечували з допомогою спеціальної системи регуляції температури на основі термоконтролера Thermocontroller 650 (МЛСМПіНТ) з проградуєваним терморезистором в якості термочутливого елемента. Система забезпечує поступове охолодження кріостату до прецизійно встановлених фіксованих температур з точністю не гірше $\pm 0,5^\circ\text{C}$ протягом 20 хвилин.

Для експериментальних досліджень в широкому інтервалі температур відібрано низку експериментальних зразків НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0,01-0,1$) р-типу провідності, легованих домішками бору та комбінаціями $\langle \text{B}, \text{Hf} \rangle$ і $\langle \text{B}, \text{Au} \rangle$ до концентрацій з діелектричного боку та в безпосередній близькості до ПМД, а саме $N_A = (0,5-5) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Питомий опір зразків становив $\rho_{300\text{K}} = 0,01-0,8 \text{ Ом} \times \text{см}$.

У **третьому розділі** для прогнозування термометричних параметрів НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ і встановлення можливості застосування їх в сенсорах теплових величин проведено вивчення температурних залежностей опору ненапружених та деформованих НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\langle\text{B}\rangle$ в інтервалі температур 4,2–550 К. Встановлено вплив ступеня легування та типу легуючої домішки на електропровідність кристалів і термометричні параметри сенсорів температури на їх основі. Визначено енергії активації для різних механізмів провідності в НК у широкому інтервалі температур.

Для зразків з концентрацією акцепторної домішки $N_A = (1-4)\times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ залежності опору від температури в інтервалі 50–300 К мало відрізняються, натомість в інтервалі 4,2–50 К у слабколегованих НК спостерігається більш різка зміна опору з температурою. Так, для НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\langle\text{B}\rangle$ з питомим опором $\rho_{300\text{K}} = 0,016 \text{ Ом}\times\text{см}$ співвідношення $\rho_{4,2\text{K}}/\rho_{300\text{K}}$ дорівнює 47, тоді як для зразка з $\rho_{300\text{K}} = 0,025 \text{ Ом}\times\text{см}$ воно перевищує 4×10^4 .

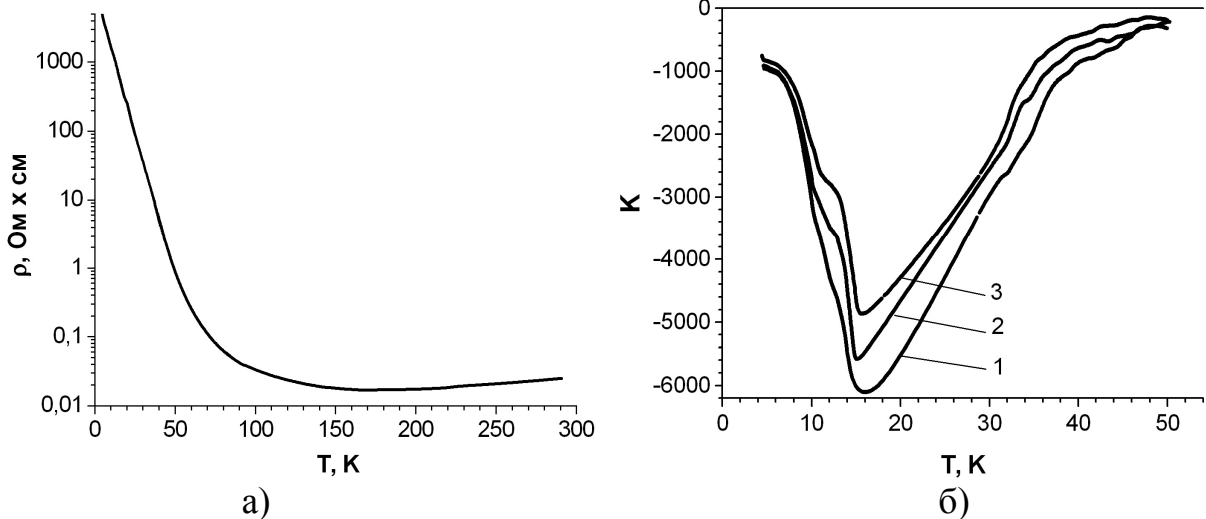


Рис. 1. Температурні залежності питомого опору НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\langle\text{B}\rangle$ ($N_A = 1\times 10^{18} \text{ см}^{-3}$) за деформування стиском до значення $-4,37\times 10^{-3}$ відн. од. (а) та коефіцієнта тензочутливості за різних значень одновісної деформації стиску (б): 1 – $-3,03\times 10^{-3}$; 2 – $-3,81\times 10^{-3}$; 3 – $-4,37\times 10^{-3}$ відн. од.

Деформування істотно впливає на електропровідність НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\langle\text{B}\rangle$. На температурній залежності коефіцієнта тензочутливості в інтервалі температур 15–17 К виявлено максимум із значенням $K = 6,2\times 10^3$ (рис. 1, б), а в інтервалі температур 4,2–50 К незалежно від знаку деформації опір НК зростає, що пов'язано з наявністю стрибкової провідності по домішковій зоні за криогенних температур.

Встановлено, що за температур, близьких до температури рідкого гелію, в досліджуваних НК спостерігається моттівський тип стрибкової провідності. Із підвищенням значення деформації стиску значення енергій активації домішкової провідності $\Delta\varepsilon_1$ та стрибкової провідності $\Delta\varepsilon_2$ по верхній зоні Хаббарда A^+ збільшуються, а деформування розтягом приводить до їх зменшення. Із збільшенням ступеня легування значення енергій активації $\Delta\varepsilon_1$ та $\Delta\varepsilon_2$ зменшуються (рис. 2). Так, у НК з $N_A = 4\times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ вони становлять відповідно 10 та 1,4 меВ для недеформованого

зразка, 11,8 та 2,8 меВ – для зразка, деформованого до значення деформації $-3,81 \times 10^{-3}$ відн. од., і 12,2 та 2,6 – для зразка, деформованого до значення $-4,37 \times 10^{-3}$ відн. од. У НК з $N_A = 1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ відповідні значення енергій активації $\Delta\varepsilon_1$ та $\Delta\varepsilon_2$ становлять 19,9 та 4,6, 28,9 та 5,1 і 29 та 5,3 меВ.

Визначено, що в НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x \langle \text{B}, \text{Hf} \rangle$ домішка гафнію істотно впливає на енергетичний спектр кристала. Гафній утворює глибокий донорний рівень і відносно бору проявляє себе як компенсуюча домішка.

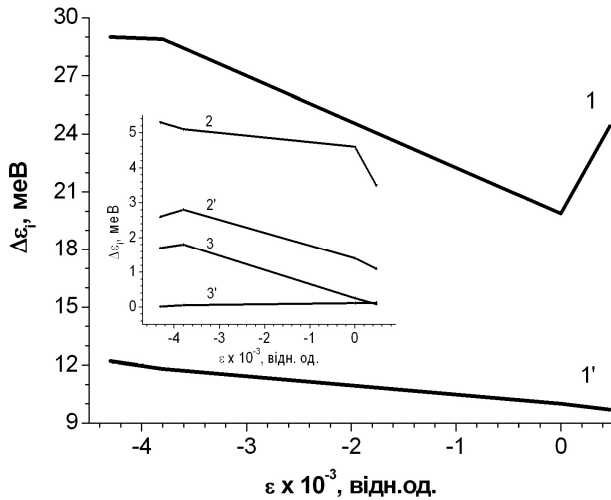


Рис.2. Деформаційні залежності енергій активації для різних механізмів провідності $\Delta\varepsilon_1$, $\Delta\varepsilon_2$, $\Delta\varepsilon_3$ для НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ з $N_A = 1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (криві 1–3) та з $N_A = 4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (криві 1'–3'). Криві пронумеровано відповідно до типу механізму провідності (наприклад, криві 1, 1' відповідають домішковій провідності з енергією активації $\Delta\varepsilon_1$).

У деформованих стиском зразках НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x \langle \text{B} \rangle$ ($N_A = 1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$) спостерігається лінійна залежність $\ln R = f(T)$ в інтервалі 4,2–70К (рис. 1, а), що свідчить про можливість їх застосування у сенсорах температури для інтервалу криогенних температур. Визначено, що температурна чутливість сенсорів на основі таких НК в згаданому інтервалі температур становить 10^4 Ом/К . В НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x \langle \text{B}, \text{Hf} \rangle$ на терморезистивних характеристиках спостерігаються дві прямолінійні ділянки: в інтервалах 30–60 К та 75–150 К.

За підвищених температур опір досліджуваних зразків НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ лінійно зростає з температурою в інтервалі 300–500 К, тому перспективним є застосування НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x \langle \text{B}, \text{Hf} \rangle$ та $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x \langle \text{B} \rangle$ в сенсорах підвищених температур. Температурний коефіцієнт опору НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x \langle \text{B}, \text{Hf} \rangle$ з $\rho_{300\text{К}} = 0,8 \text{ Ом} \times \text{см}$ становить $0,4\%/K$, а в НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x \langle \text{B} \rangle$ – $0,09\%/K$ та $0,1\%/K$ для зразків з $\rho_{300\text{К}} = 0,025 \text{ Ом} \times \text{см}$ та $\rho_{300\text{К}} = 0,016 \text{ Ом} \times \text{см}$ відповідно.

У **четвертому розділі**, для поглибленого вивчення електропровідності НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ за дії магнетних полів і прогнозування впливу магнетного поля на роботу сенсорів на їх основі, проведено дослідження магнетоопору та магнетних властивостей (магнетної сприйнятливості і намагнетченості) НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x \langle \text{B}, \text{Hf} \rangle$ та $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x \langle \text{B} \rangle$ в інтервалі температур 4,2–300 К.

На температурній залежності магнетоопору високоомних зразків НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x \langle \text{B}, \text{Hf} \rangle$ ($N_A = 5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$) спостерігається максимум за $T = 45\text{--}50 \text{ К}$ (рис. 3, в). З підвищенням температури, внаслідок зміни механізмів розсіювання у НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x \langle \text{B}, \text{Hf} \rangle$ від розсіювання на іонізованих домішках за $T < 45\text{К}$ до розсіювання

на теплових коливаннях кристалічної решітки за $T > 50$ К, спостерігається зміна показника степеня n в залежності $\Delta R/R \sim C \cdot B^n$ від $n \approx 0,8$ до $n \approx 1,2$ відповідно. В інтервалі температур 45–50 К має місце змішаний механізм розсіювання. Така поведінка магнетоопору цих НК за низьких температур зумовлена особливостями температурної залежності рухливості носіїв струму у напівпровідниках.

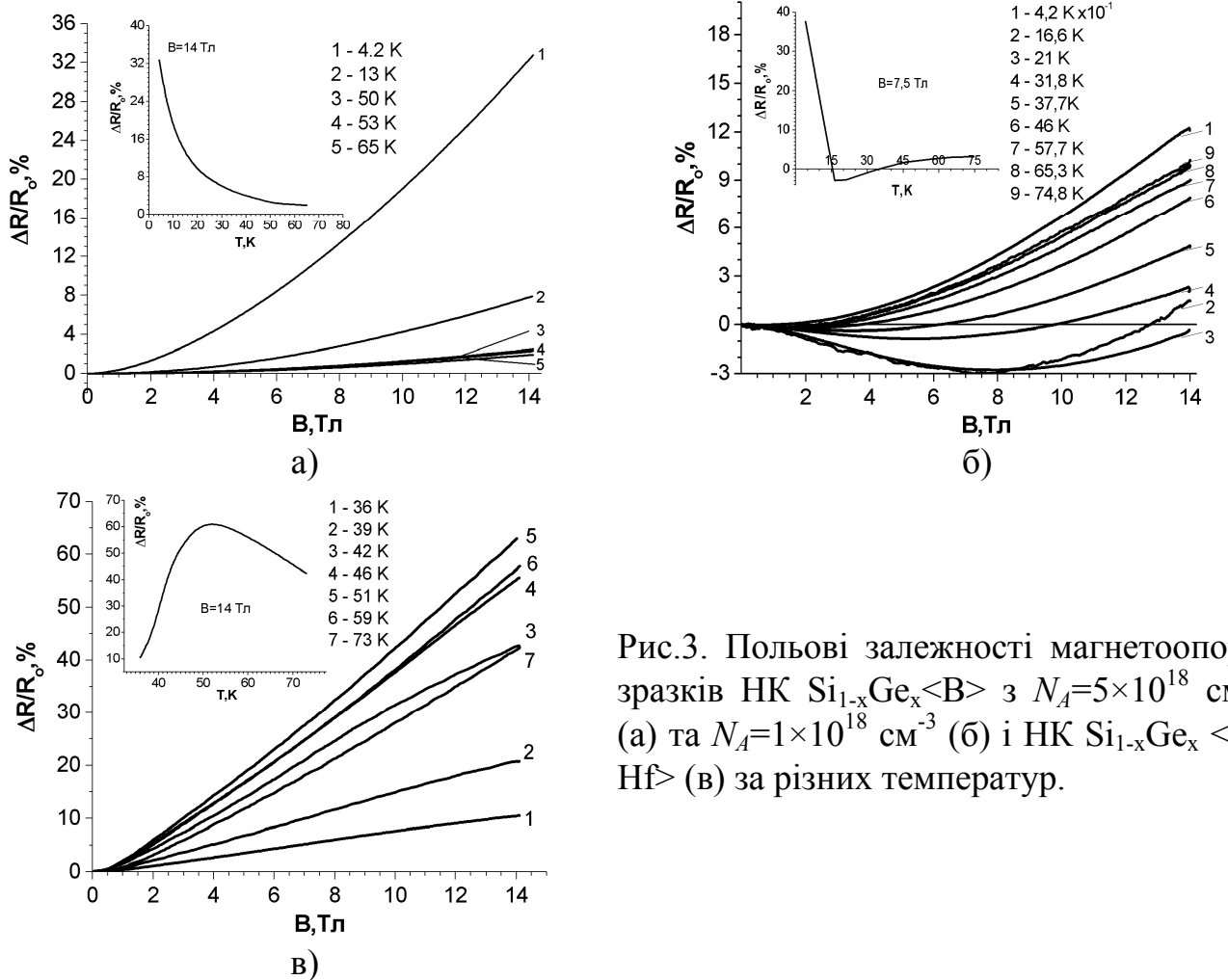


Рис.3. Польові залежності магнетоопору зразків НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x \langle B \rangle$ з $N_A = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (а) та $N_A = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (б) і НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x \langle B, \text{Hf} \rangle$ (в) за різних температур.

Магнетоопір сильнолегованих НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ з концентрацією домішки з діелектричного боку ПМД $(2-5) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ з підвищенням температури спадає і у магнетних полях до 14 Тл квадратично залежить від індукції магнетного поля (рис. 3, а). Квадратичний закон зміни магнетоопору в магнетному полі пояснюється проявом стрибкової провідності по локалізованих станах верхньої зони Хаббарда з енергією активації $\Delta \epsilon_2$ у інтервалі температур 10–40 К. За низьких температур в околі 4,2К залежність МО від індукції магнетного поля відхиляється від цього закону, що пов'язано з наявністю стрибкової провідності по нижній зоні Хаббарда з енергією активації $\Delta \epsilon_3$.

У зразках з $N_A = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ в інтервалі температур 10–30 К (в цьому ж інтервалі виявлено гігантський п'єзорезистивний ефект) за магнетних полів 0,5–14 Тл, як видно з рис. 3, б, спостерігається від'ємний магнетоопір (ВМО). Деформування стиском приводить до звуження інтервалу магнетних полів, в яких існує ВМО за

$T=4,2\text{K}$. Поява від'ємного магнетоопору спричинена підвищенням провідності діркових пар, утворених внаслідок антиферомагнетної обмінної взаємодії делокалізованих носіїв в процесі стрибкової провідності по верхній зоні Хаббарда.

Така взаємодія, а також магнетні моменти обірваних зв'язків, зосереджених у нанопоруватій оболонці НК, спричиняють сильну польову залежність та появу парамагнетної складової магнетної сприйнятливості НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($N_A \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$), що відрізняє їх від масивних кристалів і приводить до зменшення МС до значення $1 \times 10^{-6} \text{ emu/g}$ (рис. 4, а). Виявлений на польовій залежності намагнетченості НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ гістерезис з коерцитивною силою 1 кЕ (рис. 4, б) вказує на виникнення за $T=4,2\text{K}$ магнетного впорядкування згаданих магнетних моментів обірваних зв'язків у нанопоруватій оболонці НК, яке з підвищенням температури руйнується.

Встановлено, що в НК з $N_A \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ значення МО не перевищує кількох відсотків в магнетних полях навіть до 14 Тл, що є перспективним для використання їх у сенсорах температури з терморезистивним принципом дії, дієздатних в умовах впливу достатньо сильних магнетних полів.

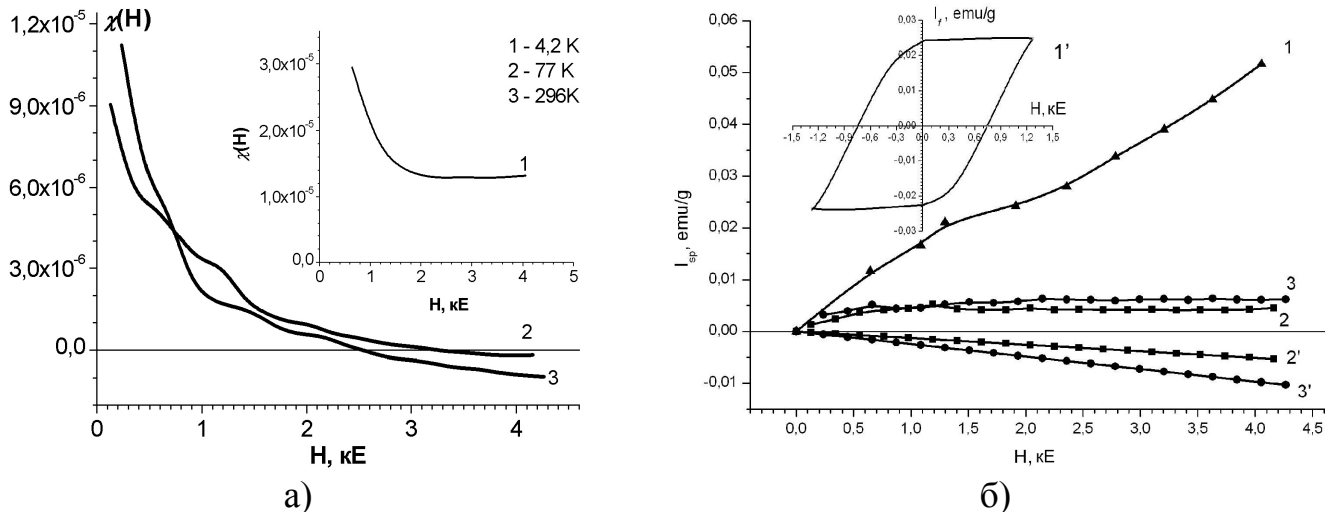


Рис.4. Польові залежності магнетної сприйнятливості (а) та парамагнітної (криві 1, 2, 3), феромагнетної (крива 1') і діамагнітної (криві 2' і 3') складових намагнетченості (б) для НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\langle\text{B}\rangle$ ($N_A=1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$) за фіксованих температур.

У п'ятому розділі наведено результати дослідження термоелектричних характеристик ненапружених та деформованих НК твердого розчину $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, легованих домішкою В та комбінацією домішок $\langle\text{B}, \text{Au}\rangle$ і $\langle\text{B}, \text{Hf}\rangle$, за впливу магнетного поля в широкому інтервалі температур 4,2 – 550 К. Проведено оцінку можливості створення на основі досліджуваних НК сенсорів теплових величин для різних інтервалів температур, дієздатних в умовах дії магнетних полів. Представлено експериментальні зразки сенсорів температури для інтервалів криогенних та підвищених температур.

В інтервалі температур 4,2–200 К досліджено термоЕРС НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0,01-0,05$) р-типу провідності з $N_A = (1-4) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ за одновісного деформування як розтягом, так і стиском в кристалографічному напрямі $\langle 111 \rangle$. На рис. 5, а наведено температурні залежності коефіцієнта Зеєбека для НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0,03$) з

$N_A = 4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (криві 1–3) та НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0,05$) з $N_A = 1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (крива 4) за різних знаків та значень деформації. У недеформованого зразка НК $\alpha(T)$ монотонно спадає з пониженням температури, а у деформованих стиском зразках за температур в околі 4,2 К спостерігається різке збільшення коефіцієнта Зеебека, подібно до коефіцієнта тензочутливості (рис. 1, б). Виявлена аналогія температурної поведінки коефіцієнтів п'єзо-Зеебека та тензочутливості у НК твердого розчину $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ свідчить про однаковий механізм виникнення цих ефектів, а саме – істотну зміну густини станів домішкової зони (верхньої та нижньої зон Хаббарда) під дією деформування.

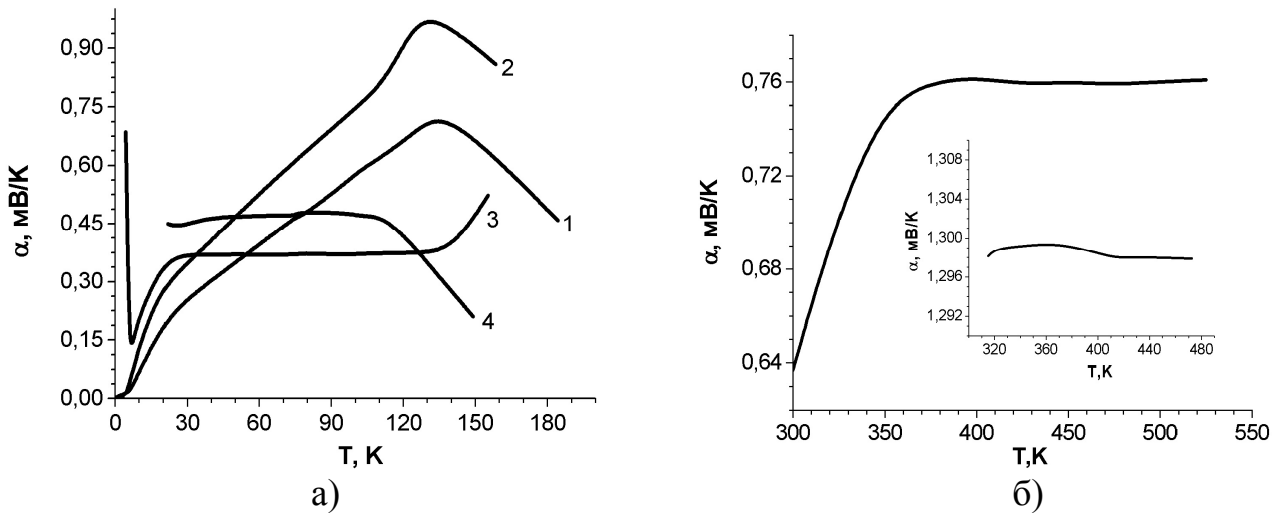


Рис. 5. Температурні залежності коефіцієнта Зеебека для НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0,03$; $N_A = 4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, криві 1 – 3) та НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0,05$; $N_A = 1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, крива 4) за різних значень деформації (1 – $\varepsilon = 0$; 2 – $\varepsilon = +4,7 \times 10^{-4}$; 3 – $\varepsilon = -3,8 \times 10^{-3}$; 4 – $\varepsilon = -4,37 \times 10^{-3}$) за температур 4,2–200 К (а) та для НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x \langle \text{B}, \text{Au} \rangle$ і НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x \langle \text{B}, \text{Hf} \rangle$ (на вставці) за підвищених температур

Температурна залежність $\alpha(T)$ ненапружених НК – це крива з максимумом поблизу $T \approx 140 \text{ К}$, що пов'язано з впливом ефекту фононного захоплення носіїв заряду. Деформування розтягом (рис. 5, а – крива 2) дещо підсилює цей ефект, а деформування стиском сприяє його придушенню (криві 3 – 4), що може бути наслідком зміни фононного спектра деформованого кристалу. Різну природу впливу деформування стиском чи розтягом на ефект фононного захоплення в НК можна пояснити відмінним характером завдання деформації.

На рис. 5, б наведені результати дослідження термоЕРС НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0,01-0,05$) р-типу провідності в інтервалі температур 300–550 К. Досліджували НК з $N_A = (2-4) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, леговані комбінацією домішок $\langle \text{B}, \text{Au} \rangle$, та $N_A = 5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, леговані комбінацією $\langle \text{B}, \text{Hf} \rangle$. За високих температур 300 К $< T < 550 \text{ К}$ суттєвим стає внесок золота в процеси провідності, що відображається на характері температурних залежностей коефіцієнта Зеебека НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. В цьому разі коефіцієнт Зеебека слабо залежить від температури і становить близько 0,75 мВ/К (рис. 5, б). У ниткуватих кристалах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x \langle \text{B}, \text{Hf} \rangle$ коефіцієнт Зеебека стабільний і дорівнює 1,3 мВ/К в досліджуваному інтервалі температур.

Отже, деформування розтягом забезпечує підвищення коефіцієнта Зеєбека, а деформування стиском його понижує, змінюючи характер температурних залежностей коефіцієнта Зеєбека. За підвищених температур на величину і поведінку термоЕРС істотно впливає склад комбінації легуючих домішок.

Термоелектрична добротність ненапружених та деформованих НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ з питомим опором $0,016\text{--}0,025 \text{ Ом}\times\text{см}$ в інтервалі температур $4,2\text{--}300 \text{ К}$ різко падає з пониженням температури. Однак у зразка з $N_A = 1\times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, деформованого стиском, Z майже не залежить від температури в інтервалі $20\text{--}120 \text{ К}$. Його коефіцієнт Зеєбека є стабільним в цьому інтервалі температур і дорівнює 470 мкВ/К . Крім того, за температур $20\text{--}120 \text{ К}$ зміна коефіцієнта Зеєбека в магнетних полях з індукцією до 8 Тл становить всього кілька відсотків. Тому такі деформовані стиском НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\langle\text{В}\rangle$ можна рекомендувати до застосування в сенсорах теплових величин з термоелектричним принципом дії для криогенних температур, працездатних за впливу достатньо сильних магнетних полів.

Визначена термоелектрична добротність НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\langle\text{В},\text{Au}\rangle$ є достатньо високою за підвищених температур і дорівнює $Z = (1\text{--}2)\times 10^{-4} \text{ К}^{-1}$, тому вони є перспективними для використання в сенсорах підвищених температур. Оптимізувавши комбінацію легуючих домішок $\langle\text{В}, \text{Au}\rangle$, можна досягнути стабільності коефіцієнта Зеєбека в досить широкому інтервалі температур. Наприклад, для НК з $\rho=0,03 \text{ Ом}\times\text{см}$ коефіцієнт термоЕРС слабо залежить від температури (рис. 5, б), а його термоелектрична добротність становить $1,6\times 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ і є порівняльною з добротністю відомих нині термоелектриків. Це дозволяє рекомендувати НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, леговані комбінацією домішок $\langle\text{В}, \text{Au}\rangle$, до застосування в сенсорах теплових величин для інтервалу підвищених температур.

На основі НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ з $x=0,05$ і $\rho_{300\text{К}}=0,025 \text{ Ом}\times\text{см}$, деформованого стиском ($\epsilon = -4,37\times 10^{-3}$ відн. од.), створено сенсори для вимірювання температури та різниці температур у криогенному інтервалі. Лінійність функції $\ln R=f(T)$ у нього спостерігається в інтервалі температур $10\text{--}65 \text{ К}$, а стабільність коефіцієнта Зеєбека – в інтервалі $20\text{--}120 \text{ К}$. Коефіцієнт термоЕРС в цьому разі дорівнює $\alpha = 0,47\pm 0,02 \text{ мВ/К}$.

Конструкція чутливого елемента зображена на рис. 6. НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ наклеюють з допомогою клею ВЛ–931 на алюмінієву підкладку. Методом електроімпульсного приварювання до НК припаюють платинові контакти 1–4. Відстань між контактами 1–2 становить $0,5\text{--}0,7 \text{ мм}$, між контактами 2–3 – до $0,5 \text{ мм}$, а між контактами 3–4 – до 14 мм в залежності від довжини використаного НК. Чутливий елемент розміщують у температурному полі так, що гарячий кінець кристала 1 має температуру T_1 , а інший кінець (холодний) – температуру навколишнього середовища T_2 . Між двома кінцями кристала виникає різниця температур ΔT . Між контактами 1–2 вимірюють опір терморезистивної гілки кристалу і за градувальними характеристиками визначається абсолютна температура гарячого кінця T_1 в інтервалі $4,2\text{--}70 \text{ К}$. Між контактами 3 і 4 вимірюють термоЕРС, значення

якої за відомим коефіцієнтом Зеєбека α дозволяє визначити різницю температур між гарячим і холодним кінцями кристала. Сенсор можна використовувати як термозонд для дослідження розподілу температури на поверхні матеріалів. Точність вимірювання абсолютної температури дорівнює $\pm 0,2$ К, а різниці температур – $\pm 0,1$ К. Визначена інерційність сенсора не перевищує 60 мс. Перевагами описаних сенсорів теплових величин на основі НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ є їх мініатюрність, простота виконання та низька собівартість.

Розроблено сенсор температури та різниці температур на основі НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\langle\text{B},\text{Au}\rangle$ для підвищених температур в інтервалі 350–525 К, захищений Патентом України. Його конструкція та підведення контактів в цілому подібні до описаного вище сенсора для криогенних температур. Відмінністю є відсутність підкладки, на яку наклеюється НК, оскільки стабілізація коефіцієнта Зеєбека досягається шляхом застосування спеціального легування комбінацією «бор–золото». Визначена температурна чутливість сенсора становить близько 12500 Ом/К. Стабільність вимірювання температури завдяки високому і сталому значенню коефіцієнта термоЕРС, що дорівнює 0,75 мВ/К забезпечується в інтервалі температур 350–525 К. Точність вимірювання температури – не гірше $\pm 0,3$ К, а висока термоелектрична добротність чутливого елемента за підвищених температур порівняльна з відомими термоелектриками.

З метою підвищення зручності використання сенсорів запропоновано вторинні перетворювачі на основі сучасних зінтегрованих мікроконтролерів.

У додатку наведено документи про використання результатів дисертаційної роботи.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ТА ВИСНОВКИ

У результаті проведення дисертаційного дослідження розв'язано науково–прикладну задачу розроблення та прогнозування характеристик сенсорів теплових величин для широкого інтервалу температур на основі ниткуватих кристалів твердого розчину $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

Отримано такі основні результати.

1. Встановлено, що за низьких температур стрибкова провідність по домішковій зоні є домінуючим механізмом провідності в легованих НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Завдання деформації стиску приводить до підвищення енергій активації домішкової провідності $\Delta\varepsilon_1$ та стрибкової провідності по верхній зоні Хаббарда A^+ $\Delta\varepsilon_2$; деформування розтягом веде до їх пониження.

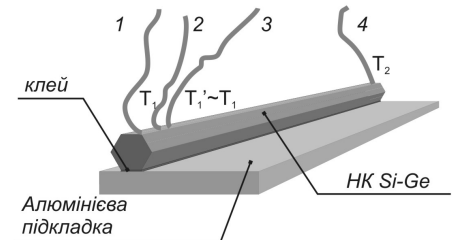


Рис. 6. Конструкція чутливого елемента сенсора теплових величин на основі НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0,05$; $\rho=0,025$ Ом \times см) для криогенних температур.

2. Виявлено, що в деформованих стиском НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\langle\text{B}\rangle$ з концентрацією домішки порядку 10^{18} см^{-3} залежність $\ln R = f(T)$ стає лінійною в інтервалі температур 4,2–70 К, і температурна чутливість підвищується, досягаючи 10^4 Ом/К . За підвищених температур опір НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ лінійно зростає з температурою в інтервалі 300–500 К, а температурний коефіцієнт опору становить 0,4%/К для НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\langle\text{B, Hf}\rangle$ з $\rho_{300\text{K}}=0,8 \text{ Ом}\times\text{см}$ та 0,09%/К і 0,1%/К для НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\langle\text{B}\rangle$ з $\rho_{300\text{K}}=0,025 \text{ Ом}\times\text{см}$ та $\rho_{300\text{K}}=0,016 \text{ Ом}\times\text{см}$ відповідно. Отже, стає можливим застосування легованих НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в терморезистивних сенсорах теплових величин для вимірювання як криогенних, так і підвищених температур.
3. Показано, що магнетопір сильнолегованих НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ з концентрацією домішки $(2-5)\times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ з діелектричного боку ПМД з підвищенням температури зменшується і у достатньо великих магнетних полях з індукцією до 14 Тл квадратично залежить від індукції магнетного поля, що зумовлено наявністю стрибкової провідності по локалізованих станах верхньої зони Хаббарда з енергією активації $\Delta\varepsilon_2$ в інтервалі 10–40 К. В околі 4,2 К домінуючим механізмом провідності стає стрибкова провідність по нижній зоні Хаббарда з енергією активації $\Delta\varepsilon_3$, внаслідок чого польова залежність МО відхиляється від квадратичного закону.
4. У НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\langle\text{B}\rangle$ зі ступенем легування порядку 10^{18} см^{-3} в інтервалі температур 10–30 К за магнетних полів з індукцією 0,5–14 Тл спостерігається від'ємний магнетопір. Деформування стиском приводить до звуження інтервалу полів, в яких існує ВМО та зменшення його абсолютної величини. Виявлене явище від'ємного магнетопору, а також різке зростання коефіцієнта тензочутливості до значення $K \approx 7\times 10^3$ і зростання коефіцієнта термоЕРС на порядок у деформованих стиском НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\langle\text{B}\rangle$ з концентрацією домішок, що відповідає діелектричному боку переходу метал–діелектрик, за температур $T < 30 \text{ К}$ зумовлені одним механізмом провідності у кристалах – стрибковою провідністю по делокалізованих станах верхньої зони Хаббарда з енергією активації $\Delta\varepsilon_2^d$, значення якої зменшується з підвищенням концентрації домішки та зі зменшенням значення деформації одночасним стиском.
5. На температурній залежності магнетопору більш високоомних зразків НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\langle\text{B, Hf}\rangle$ ($\rho_{300\text{K}}=0,8 \text{ Ом}\times\text{см}$) спостерігається максимум за температур 45–50 К, що пояснюється зміною механізмів розсіювання у них: від розсіювання на іонізованих домішках за $T < 45\text{К}$ до розсіювання на теплових коливаннях кристалічної решітки за підвищених температур, внаслідок чого відбувається зміна показника степеня в польовій залежності магнетопору.
6. Магнетна сприйнятливості НК істотно відрізняється від МС масивних кристалів, що проявляється у зменшенні її значення, сильній польовій залежності та появі парамагнетної складової, відповідальними за яку є магнетні моменти обірваних зв'язків у нанопоруватій оболонці НК та антиферомагнетна обмінна взаємодія делокалізованих носіїв у верхній зоні Хаббарда, внаслідок якої в процесі стрибкової провідності утворюються діркові пари, відбувається підвищення

провідності і спостерігається ВМО. Виявлений гістерезис з коерцитивною силою 1 кЕ на польовій залежності намагнетченості в НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($N_A \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$) вказує на наявність магнетного впорядкування магнетних моментів обірваних зв'язків у нанопоруватій оболонці НК.

7. Виявлений максимум на температурних залежностях коефіцієнта Зеєбека недеформованих зразків НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\langle\text{B}\rangle$ за температур 140–150 К пов'язаний з дією ефекту фононного захоплення носіїв заряду, який підсилюється внаслідок деформування розтягом і придушується під впливом деформування стиском внаслідок зміни фононного спектру кристалу.
8. Виявлено можливість за допомогою деформування стиском стабілізувати коефіцієнт Зеєбека НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\langle\text{B}\rangle$ в інтервалі температур 20–120 К, що перспективно для застосування їх в термоелектричних сенсорах теплових величин для криогенних температур. Термоелектрична добротність таких сенсорів стабільна в зазначеному інтервалі температур і дорівнює $2,5 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. За допомогою легування НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ комплексами домішок $\langle\text{B}, \text{Au}\rangle$ та $\langle\text{B}, \text{Hf}\rangle$ з'являється можливість створення термоелектричних сенсорів теплових величин для підвищених температур із стабільним значенням коефіцієнта Зеєбека, що в інтервалі 300–550 К дорівнює 0,75 мВ/К та 1,3 мВ/К відповідно. Розрахована термоелектрична добротність НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\langle\text{B}, \text{Au}\rangle$ дорівнює $Z = 1,6 \times 10^{-4} \text{ К}^{-1}$.
9. Розроблено концепцію та створено сенсори температури і різниці температур на основі НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ для криогенних (20–120 К) та підвищених (300–550 К) температур. Чутливий елемент сенсора криогенних температур – деформований стиском НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\langle\text{B}\rangle$ ($x=0,05$ і $\rho_{300\text{K}}=0,025 \text{ Ом}\times\text{см}$). Сенсор вимірює абсолютну температуру з точністю $\pm 0,2\text{К}$, а різницю температур – з точністю $\pm 0,1\text{К}$. Інерційність сенсора під час вимірювання температури – не більше 60 мс. Чутливий елемент сенсора для підвищених температур – це НК $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\langle\text{B}, \text{Au}\rangle$ ($x=0,03$; $\rho_{300\text{K}} = 0,03 \text{ Ом}\times\text{см}$). Температурна чутливість його становить 12500 Ом/К, а стабільність вимірювання температури завдяки сталому значенню коефіцієнта термоЕРС (0,75 мВ/К) забезпечується в інтервалі 350–525 К. Для створених сенсорів запропоновано електричні схеми вторинних перетворювачів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Druzhinin A. Thermoelectric properties of Si-Ge whiskers / A. Druzhinin, I. Ostrovskii, Iu. Kogut // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2006. – № 9. – P. 853–857.
2. Druzhynin A.O. Thermoelectric Properties Of Si-Ge Whiskers / A.O. Druzhynin, I.P. Ostrovsky, Yu.R. Kohut // J. Thermoelectricity. – 2007. – №3. – P. 86–90.
3. Magnetoresistance and magnetic susceptibility of doped Si-Ge whiskers / A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Iu.R. Kogut, J.K. Warchulska // Functional Materials. – 2007. – V.14, № 4. – P. 480–484.

4. Дружинін А.О. Фізичні основи створення сенсорів низьких температур на базі ниткоподібних кристалів Si-Ge / А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.Р. Когут // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології. – 2007. – № 1. – С. 8-13.
5. Поведінка електропровідності ниткоподібних кристалів Si-Ge в полях ефективного зовнішнього впливу / А.О. Дружинін, І.П. Островський, Н.С. Лях-Кагуй, Ю.Р. Когут // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 1. – С. 13-17.
6. Дослідження домішкової провідності ниткоподібних кристалів SiGe<Hf, Pt> / Я.С. Буджак, А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.Р. Когут [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, № 3. – С. 504-509.
7. Датчик для измерения криогенных температур на основе нитевидных кристаллов Si-Ge / А.А. Дружинин, И.П. Островский, С.М. Матвиенко, Ю.Р. Когут // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2005.– № 1(55). – С. 26–27.
8. Провідність легованих ниткоподібних кристалів твердого розчину SiGe / Я.С. Буджак, А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.Р. Когут // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Елементи теорії та прилади твердотілої електроніки”. – 2006. – № 569. – С. 133–137.
9. Дружинін А.О. Магнітна сприйнятливість та намагніченість ниткоподібних кристалів Si-Ge / А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.Р. Когут // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Електроніка”. – 2007. – № 592. – С. 105–110.
10. Магнетоопір ниткуватих кристалів Si-Ge з концентрацією домішки в околі концентраційного переходу метал-діелектрик за криогенних температур / А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.Р. Когут, С.І. Нічкало // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Електроніка”. – 2008. – № 619. – С. 127–133.
11. Пат. № 27570 UA, МПК G01K 7/16 Сенсор температури / Дружинін А.О., Островський І.П, Когут Ю.Р.; Нац. ун-ет “Львівська політехніка” – № u200705987; заявл. 30.05.2007; опубл. 12.11.2007, Бюл. № 18, 2007 р.
12. Нитевидные кристаллы Si-Ge для измерения криогенных температур / А.А. Дружинин, И.П. Островский, С.Н. Матвиенко, Ю.Р. Когут //V Междун. науч.-практ. конф. “Современные информационные и электронные технологии”: Труды. – Одесса, 2004. – С. 258.
13. Temperature sensors based on Si-Ge whiskers / A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, S.M. Matvijenko, Yu.R. Kogut // Proc. of the I Intern. conf. “Electronics and applied physics”. November, 24–27, 2005, Ukraine.– Kyiv, Ukraine, 2005. – P. 94–95.
14. Temperature sensors based on Si-Ge <B,Zn> whiskers / A.Druzhinin, I. Osrovskii, Iu. Kogut // IX Konferencja Naukowa “Czujniki Optoelektroniczne i Elektroniczne” (COE-2006). Kraków– Zakopane, 19–22 czerwca 2006: Materiały konferencyjne. – Krakow, 2006. – P.135–138.
15. Magnetic properties of Si-Ge whiskers / A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Iu.R. Kogut, J.K. Warchulska // E-MRS 2006 Fall Meeting, Warsaw (Poland), 4th–8th September, 2006: Scientific Programme and Book of Abstracts. – Warsaw, 2006. – P. 141–142.

16. Magnetic Properties of Si-Ge whiskers / A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Iu.R. Kogut, J.K. Warchulska // Proc. of the II Intern. conf. "Electronics and applied physics", October, 11–14, 2006, Kyiv, Ukraine.– Kyiv, Ukraine, 2006.– P. 24–25.
17. Аналіз температурної залежності провідності ниткоподібних кристалів твердого розчину Si-Ge / Я.С. Буджак, А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.Р. Когут // XI Міжнар. конф. "Фізика і технологія тонких плівок та наносистем", 7–12 травня 2007 р. Том 2: Матеріали конференції.– Івано-Франківськ, 2007. – С. 170–171.
18. Магнетоопір легованих ниткоподібних кристалів Si-Ge / А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.Р. Когут, Й.К. Вархульська // III Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Україна, Одеса, 17–22 червня 2007 р.: Тез. доп. – Одеса, 2007.– С. 66.
19. Провідність легованих ниткоподібних кристалів твердого розчину Si-Ge / Я.С. Буджак, А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.Р. Когут // III Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Україна, Одеса, 17–22 червня 2007 р.: Тези доповідей. – Одеса, 2007. – С. 285.
20. Secondary signal processing systems for SiGe-based thermal sensors / A. Druzhinin, I. Ostrovskii, Iu. Kogut // Proceedings of the Intern. Conf. TCSET'2008, Lviv-Slavsko, Ukraine, February 19 – February 23, 2008.– Lviv, Slavsko, 2008.– P. 366–367.
21. Ефект Зеєбека в легованих ниткоподібних кристалах Si-Ge / А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.Р. Когут // Міжрегіональний науковий семінар «Сучасні проблеми електроніки», Львів, 31 січня – 1 лютого 2008р: Тези доповідей.– Львів, 2008.– С. 33–34.
22. Сенсори температури на основі термоелектричного ефекту в мікро кристалах Si-Ge / А.О. Дружинін, І.П. Островський, Н.С. Лях-Кагуй, Ю.Р. Когут // 3-я Міжнар. наук.-техн. конф. «Сенсорна електроніка і мікросистемні технології (СЕМСТ-3)». Україна, Одеса, 2-6 червня 2008 р.: Тез. доп.– Одеса, 2008. – С. 64.
23. Magnetic properties of Si whiskers / A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Iu.R. Kogut, J.K. Warchulska // E-MRS 2008 Spring Meeting, Strasbourg: Scientific Programme and Book of Abstracts. Symposium : K Advanced Silicon materials research for electronic and photovoltaic applications. – Strasbourg, 2008.– P. 38–39.

АНОТАЦІЯ

Когут Ю.Р. Термоелектричні та магнетні характеристики ниткуватих кристалів $Si_{1-x}Ge_x$ та створення на їх основі сенсорів теплових величин. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.01 - твердотільна електроніка. – Національний університет "Львівська політехніка". Львів, 2008.

Дисертація присвячена створенню та прогнозуванню характеристик сенсорів теплових величин для широкого інтервалу температур на основі ниткуватих кристалів твердого розчину $Si_{1-x}Ge_x$ ($x=0,01-0,1$) р-типу провідності, легованих

домішками $\langle B \rangle$, $\langle B, Au \rangle$, $\langle B, Hf \rangle$ до концентрації з діелектричного боку переходу метал-діелектрик. Наведено результати досліджень терморезистивних і термоелектричних властивостей ниткуватих кристалів $Si_{1-x}Ge_x$ в інтервалі низьких та підвищених температур під дією деформування та магнетного поля, визначено механізми транспорту носіїв заряду в широкому інтервалі температур і степенів легування напівпровідника. Проведено дослідження магнетних властивостей НК та дестабілізуючого впливу зовнішніх магнетних полів на термометричні характеристики НК $Si_{1-x}Ge_x$. Розраховано основні термоелектричні та термометричні параметри НК і зроблено оцінку можливості їх використання у сенсорах теплових величин для криогенних та підвищених температур.

На основі НК $Si_{1-x}Ge_x$ створено високочутливі малоінерційні сенсори температури та різниці температур для інтервалів криогенних (20–120K) та підвищених (300–550K) температур, працездатні в умовах дії достатньо сильних зовнішніх магнетних полів.

Ключові слова: ниткуватий кристал (НК), твердий розчин кремній-германій, магнетоопір, магнетна сприйнятливність, коефіцієнт Зеєбека, сенсор температури.

АННОТАЦИЯ

Когут Ю.Р. Термоэлектрические и магнитные характеристики нитевидных кристаллов $Si_{1-x}Ge_x$ и создание на их основе сенсоров тепловых величин. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.27.01.– твердотельная электроника. – Национальный университет “Львовская политехника”. Львов, 2008.

Диссертация посвящена созданию и прогнозированию характеристик сенсоров тепловых величин для широкого интервала температур на основе нитевидных кристаллов твердого раствора $Si_{1-x}Ge_x$ ($x=0,01-0,1$) p-типа проводимости, легированных примесями $\langle B \rangle$, $\langle B, Au \rangle$, $\langle B, Hf \rangle$ до концентраций с диэлектрической стороны перехода металл-диэлектрик. Представлены результаты исследования терморезистивных и термоэлектрических свойств нитевидных кристаллов $Si_{1-x}Ge_x$ в интервале низких и повышенных температур под воздействием деформирования и магнитного поля, определены механизмы транспорта носителей заряда в широком интервале температур и уровней легирования полупроводника. Проведены исследования магнитных свойств НК и дестабилизирующего влияния внешних магнитных полей на термометрические характеристики НК $Si_{1-x}Ge_x$. Рассчитаны основные термоэлектрические и термометрические параметры НК, проведена оценка возможности их использования в сенсорах тепловых величин для криогенных и повышенных температур.

На основе НК $Si_{1-x}Ge_x$ разработаны высокочувствительные малоинерционные сенсоры температуры и разности температур для криогенных (20–120K) и

повышенных (300–550К) температур, работоспособны в условиях воздействия достаточно сильных внешних магнитных полей.

Ключевые слова: *нитевидный кристалл (НК), твердый раствор кремний–германий, магнитосопротивление, магнитная восприимчивость, коэффициент Зеебека, сенсор температуры.*

ABSTRACT

Kogut Iu.R. Thermoelectric and magnetic properties of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ whiskers and creation of thermal sensors on their basis .– Manuscript.

The thesis for a candidate's degree of technical sciences in speciality 05.27.01 – solid state electronics.– Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2008.

The thesis deals with the creation and characteristics estimation of thermal sensors for the wide temperature range on the basis of the p-type $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0,01-0,1$) solid solution whiskers doped with , <B,Au> or <B, Hf> impurity combinations at the insulator side of metal-insulator transition. The results of studies of conductivity thermal dependencies and thermoelectric properties of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ whiskers at low and elevated temperatures and at the influence of strain and magnetic field are described. Mechanisms of charge carriers transport in wide ranges of temperatures and doping levels have been determined. Studies of magnetic properties of whiskers and destabilizing influence of external magnetic fields concerning thermometrical characteristics of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ whiskers have been carried out. The main thermoelectric parameters of whiskers have been calculated and the possibility of their sensors application at cryogenic and elevated temperatures has been estimated.

On the basis of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ whiskers high-sensitive low-inertia temperature and temperature difference sensors for ranges of cryogenic (20–120K) and elevated (300–550K) temperatures have been created. The sensors are operable even in sufficiently high magnetic fields.

Keywords: *whisker, silicon–germanium solid solution, magnetoresistance, magnetic susceptibility, Seebeck coefficient, temperature sensor.*