

5. Dzedzic A., Golonka L.J., Licznarski B.W., Hielscher G.: *Heaters for gas sensors from thick conductive or resistive films; Sensors and Actuators B; 18-19 (1994)*. 6. Pisarkiewicz T., Nowak S., Kic B., Luśniak-Wójcicka D., Gandurska J.: *Thick film technology in manufacturing of heaters and contact pads for oxide semiconductor gas sensors; Proceedings of the 16th Conference of ISHM Poland; Kraków, 28-29 September 1992*. 7. Hering M.: *Termokinetyka dla elektryków; WNT Warszawa 1980*. 8. Tuinega P.W.: *A Guide Circuit Simulation & Analysis Using PSPICE, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1992, second edition*. 9. Kalita W., Niedziątek T.: *Analysis of stationary (by HYBTERM program) and non-stationary temperature fields in hybrid microcircuits; Proceedings of the 17th Conference of ISHM Poland; Rzeszów-Solina, 15-18 September 1993*. 10. *Praca zbiorowa: Opracowanie programów symulacji pól temperatury w mikroukładach hybrydowych; Sprawozdanie Nr 3/89 z pracy badawczej; Politechnika Rzeszowska, Rzeszów 1989*.

**Буджак Я.С.**

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра напівпровідникової електроніки

## **КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ТА ВАЖЛИВІ ПАРАМЕТРИ ПРИЛАДНИХ СТРУКТУР ВИГОТОВЛЕНИХ НА ЇХ ОСНОВІ**

© Буджак Я.С., 2003

**Наведено важливі кінетичні властивості напівпровідникових кристалів та обгрунтовані і розраховані важливі характеристики простих приладних структур, які впливають із законів нерівноважної термодинаміки.**

**The important kinetic properties of semiconductor crystals are considered and characteristics of simple application structures which appear from non-equilibrium thermodynamics are proved and calculated.**

У роботі [1] було показано, що в анізотропних кристалах за відсутності магнітного поля тензори питомого опору ( $\rho_{ij}$ ), диференційної термоерс ( $\alpha_{ij}$ ), теплопровідності носіїв струму ( $\chi_{ij}^{(e)}$ ) діагональні, а їх діагональні компоненти та коефіцієнти Холла  $R_{ij}$  і поперечного термомагнітного ефекту Нернста–Еттінгсгаузена  $N_{ij}$  описуються такими загальними формулами:

$$\rho_{ii} = \frac{1}{en} \frac{1}{\langle\langle U_i \rangle\rangle_s} \quad (1)$$

$$\alpha_{ii} = \frac{k}{ze} \left( \frac{\langle x \langle U_i \rangle \rangle}{\langle\langle U_i \rangle\rangle_s} - \frac{\mu}{kT} \right) \quad (2)$$

$$\chi_{ii}^{(e)} = \left( \frac{k}{ze} \right)^2 \frac{T}{\rho_{ii}} \left( \frac{\langle x^2 \langle U_i \rangle \rangle_s}{\langle\langle U_i \rangle\rangle_s} - \left( \frac{\langle x \langle U_i \rangle \rangle}{\langle\langle U_i \rangle\rangle_s} \right)^2 \right) \quad (3)$$

$$R_{ij} = R_{ji} = \frac{1}{zen} \frac{\langle\langle U_i U_j \rangle\rangle_s}{\langle\langle U_i \rangle\rangle_s \langle\langle U_j \rangle\rangle_s} \quad (4)$$

$$N_{ij} = \left(\frac{k}{e}\right) \frac{R_{ij}}{\rho_{jj}} \left( \frac{\langle x \langle U_j \rangle_s \rangle}{\langle\langle U_j \rangle\rangle_s} - \frac{\langle x \langle U_i U_j \rangle_s \rangle}{\langle\langle U_i U_j \rangle\rangle_s} \right) \quad (5)$$

$$N_{ji} = \left(\frac{k}{e}\right) \frac{R_{ji}}{\rho_{ii}} \left( \frac{\langle x \langle U_i \rangle_s \rangle}{\langle\langle U_i \rangle\rangle_s} - \frac{\langle x \langle U_j U_i \rangle_s \rangle}{\langle\langle U_j U_i \rangle\rangle_s} \right) \quad (6)$$

У цих формулах  $k$  – постійна Больцмана,  $e$  – величина заряду електрона,  $z$  – знак носія струму,  $T$  – температура кристала в шкалі Кельвіна,  $\mu^* = \mu/kT$  – приведений хімічний потенціал,  $n$  – концентрація носіїв струму, яка дорівнює

$$n = \int_0^{\infty} G(\varepsilon) \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (7)$$

$$G(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad g(\varepsilon) = \frac{2}{h^3} \oint \frac{dS}{|\nabla_{\vec{p}} \varepsilon_{\vec{p}}|}$$

У цій формулі поверхневий інтеграл необхідно брати за енергетичною поверхнею, яка задається законом дисперсії, що відповідає умовам симетрії кристалічної ґратки

$$\varepsilon_{\vec{p}} = \varepsilon(\vec{p}), \quad (8)$$

а  $f_0 = f_0\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right)$  – функція Фермі–Дірака.

Крім цього, у формулах (1)–(6) кутовими дужками  $\langle \dots \rangle$  і  $\langle \dots \rangle_s$  позначені такі операції усереднення:

$$\langle x^b F \rangle = \frac{\int_0^{\infty} x(\varepsilon)^b F(\varepsilon) G(\varepsilon) \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon}{\int_0^{\infty} G(\varepsilon) \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon}; \quad x(\varepsilon) = \frac{\varepsilon}{kT} \quad (9)$$

$$\langle F \rangle_s = \frac{\oint \frac{F dS}{|\nabla_{\vec{p}} \varepsilon_{\vec{p}}|}}{\oint \frac{dS}{|\nabla_{\vec{p}} \varepsilon_{\vec{p}}|}} \quad (10)$$

Цими формулами усереднюються анізотропні функції  $U_i$ , які мають розмірність рухливості [2], і через посередництво яких механізми розсіювання носіїв струму впливають на кінетичні властивості кристалів.

Формули (1)–(7) можна використовувати як для однодолинних, так і для багатодолинних кристалів, але для багатодолинних кристалів усереднення  $\langle U_i \rangle_s$  і  $\langle U_i U_j \rangle_s$  мають такі значення:

$$\langle U_i \rangle_s = \frac{\gamma}{3} \langle U_1 + U_2 + U_3 \rangle_s \quad (11)$$

$$\langle U_i U_j \rangle_s = \frac{\gamma}{3} \langle U_1 U_2 + U_1 U_3 + U_2 U_3 \rangle_s \quad (12)$$

де  $\gamma$  – кількість енергетичних долин в зоні Бриллюена.

Тому формули (1)–(7) можна вважати визначальними. Їх можна застосовувати до будь-яких кристалів із законом дисперсії (8) для носіїв струму, які розсіюються на довільних дефектах кристалічної ґратки. Процеси розсіювання можуть бути пружними або непружними.

Застосуємо тепер ці визначальні формули до ізотропних напівпровідникових кристалів із ізотропним законом дисперсії і пружним розсіюванням носіїв струму на однотипних дефектах кристалічної ґратки. У таких кристалах закон дисперсії (8) відповідає умові  $\varepsilon_p = \varepsilon(p)$ , де  $p = |\vec{p}|$ , тобто  $p = p(\varepsilon)$ , а функції розсіювання  $U_i$  мають такі значення [3]:

$$U_1 = U_2 = U_3 = U = U^{(r)}(T) p(\varepsilon)^{2r-3} \left( \frac{d\varepsilon}{dp} \right)^2 \quad (13)$$

У цій формулі температурна функція рухливості  $U^{(r)}(T)$  та показник розсіювання  $r$  залежать від механізмів розсіювання носіїв струму в кристалічній ґратці. Так, наприклад,  $r=0$  – для розсіювання на акустичних фонах кристалічної ґратки,  $r=1$  – для розсіювання на оптичних фонах вище температури Дебая,  $r=2$  – для розсіювання на іонізованих домішках кристала.

Тому усереднення  $\langle U_i \rangle_s$  та  $\langle U_i U_j \rangle_s$  дорівнюють

$$\langle U_i \rangle_s = U^{(r)}(T) p(\varepsilon)^{2r-3} \left( \frac{d\varepsilon}{dp} \right)^2 \quad (14)$$

$$\langle U_i U_j \rangle_s = U^{(r)}(T)^2 \left( p(\varepsilon)^{2r-3} \left( \frac{d\varepsilon}{dp} \right)^2 \right)^2 \quad (15)$$

При таких умовах властивості кристалів (1)–(8) описуються такими формулами:

$$\rho(T, \mu) = \frac{1}{en} \frac{J00(\mu, T)}{U^{(r)}(T) J01(\mu, T)}; \quad (16)$$

$$\alpha(T, \mu) = \frac{k}{ze} \left( \frac{J11(\mu, T)}{J01(\mu, T)} - \frac{\mu}{kT} \right) \quad (17)$$

$$\chi^{(e)}(\mu, T) = \left( \frac{k}{e} \right)^2 \frac{T}{\rho(\mu, T)} \left( \frac{J21(\mu, T)}{J01(\mu, T)} - \left( \frac{J11(\mu, T)}{J01(\mu, T)} \right)^2 \right) \quad (18)$$

$$R(T, \mu) = \frac{1}{zen} \frac{J00(\mu, T) J02(\mu, T)}{J01(\mu, T)^2} \quad (19)$$

$$N(T, \mu) = \frac{k}{e} \frac{R(T, \mu)}{\rho(T, \mu)} \left( \frac{J11(\mu, T)}{J01(\mu, T)} - \frac{J12(\mu, T)}{J02(\mu, T)} \right) \quad (20)$$

$$n(\mu, T) = \left( \frac{4\pi}{3h^3} \right) \int_0^\infty p(\varepsilon)^3 \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon = \left( \frac{4\pi}{3h^3} \right) J00(\mu, T) \quad (21)$$

У цих формулах використані такі позначення:

$$Jij(\mu, T) = \int_0^\infty \left( \frac{\varepsilon}{kT} \right)^i \left( p(\varepsilon)^{2r-3} \left( \frac{d\varepsilon}{dP} \right)^2 \right)^j p(\varepsilon)^3 \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (22)$$

В ізотропних кристалах, згідно з формулами (16)–(21), електропровідність  $\sigma$ , дрейфова рухливість носіїв струму  $U_\delta$  та холлівська рухливість  $U_x$  дорівнюють

$$\sigma = enU^{(r)}(T) \frac{J01(\mu, T)}{J00(\mu, T)} = enU_\delta = \sigma^{(r)}(T) J01(\mu, T); \sigma^{(r)}(T) = \left( \frac{4\pi e}{3h^3} \right) U^{(r)}(T) \quad (23)$$

$$U_\delta = U^{(r)}(T) \frac{J01(\mu, T)}{J00(\mu, T)} \quad (24)$$

$$U_x = \left| \frac{R(\mu, T)}{\rho(\mu, T)} \right| = U^{(r)}(T) \frac{J02(\mu, T)}{J01(\mu, T)} \quad (25)$$

Розглянемо тепер просту приладну структуру, виготовлену із напівпровідникового кристала, кінетичні властивості якого описуються формулами (16)–(25).

Приладна структура – це тонка прямокутна пластинка, виготовлена із напівпровідникового кристала довжиною  $\Delta l$ , шириною  $\Delta b$ , товщиною  $\Delta d$ . Розміри пластинки відповідають умові  $\Delta d < \Delta b < \Delta l$ .

На кінцях цієї пластинки і посередині протилежних малих граней прикріплені контактні провідники, за допомогою яких у зразку створюють і вивчають відповідні кінетичні ефекти.

Такі приладні структури широко застосовуються в напівпровідниковій електроніці. За посередництвом цих структур сучасна напівпровідникова електроніка має можливість використовувати для практичних цілей електричні, термоелектричні, теплові та термомагнітні ефекти, які спостерігаються в напівпровідникових кристалах. Інтенсивність таких ефектів та їх практичне застосування залежать від кінетичних властивостей кристала (16)–(25). Отже, виникає прагматичне питання: якими властивостями повинні володіти кристали, щоб виготовлені із них приладні структури давали оптимальні результати їхнього застосування в техніці?

Безумовно, що відповідь на це запитання залежить від класу приладної структури та її виду.

Для описаної вище приладної структури відповідь на задане питання можна обґрунтувати за допомогою її фундаментальних характеристик, які безпосередно впливають із законів нерівноважної термодинаміки. Таких характеристик є три і за своїм фізичним змістом вони легко обґрунтовуються та розраховуються. Такими об'єктивними характеристиками приладної структури є її термоелектрична чутливість  $\eta_T$ , гальваномангнітна чутливість  $\eta_H$  та термомагнітна чутливість  $\eta_{NE}$ .

Термоелектрична чутливість  $\eta_T$  характеризує приладну структуру, в якій градієнт температури  $\nabla_l T$ , напрямлений вздовж зразка, створює в ньому електрорушійну силу. Якщо кінці такого зразка замкнути провідником, то в утвореному електричному колі потече струм, і на приладній структурі виділиться корисна потужність.

Легко можна показати, що ця потужність дорівнює

$$W_2 = \sigma(T)\alpha(T)^2(\nabla_l T)^2$$

Потужність, яка підводиться до зразка через посередництво незворотної теплопровідності, згідно з другим законом нерівноважної термодинаміки дорівнює

$$W_1 = \left[ \left( \chi^{(L)} / T \right) + \left( \chi^{(e)} / T \right) \right] (\nabla_l T)^2$$

Термоелектрична чутливість  $\eta_T$  приладної структури визначається відношенням  $\left( \frac{W}{W_1} \right)$  і дорівнює

$$\eta_T = \frac{\sigma(\mu, T)\alpha(\mu, T)^2}{\left( \chi^{(L)} / T \right) + \left( \chi^{(e)}(\mu, T) / T \right)} \quad (26)$$

де  $\chi^{(L)}$  – граткова теплопровідність кристала.

Гальваноманітна чутливість  $\eta_H$  характеризує давачі Холла. Вона дорівнює відношенню потужності, яка виділяється на зовнішньому навантаженні  $r$  в колі ефекту Холла, до вхідної потужності електричного струму, який живить давач Холла. Легко можна показати, що це відношення дорівнює

$$\eta_H = (U_x B)^2 \frac{r / r_x}{\left( 1 + r / r_x \right)^2}$$

де  $B$  – величина вектора магнітної індукції, нормального до великої грані приладної структури,  $r_x$  – опір структури між її малими гранями (між зондами Холла), який дорівнює

$$r_x = \rho(\mu, T) \left( \frac{\nabla b}{\nabla l \nabla d} \right)$$

Тому формулу для  $\eta_H$  можна записати в такому вигляді

$$\eta_H = (U_x(\mu, T) B)^2 \frac{\left( \frac{\nabla l \nabla d}{\nabla b} \right) \left( \frac{r}{\rho(\mu, T)} \right)}{\left( 1 + \left( \frac{\nabla l \nabla d}{\nabla b} \right) \left( \frac{r}{\rho(\mu, T)} \right) \right)^2} \quad (27)$$

Термомагнітна чутливість  $\eta_{NE}$  структури розраховується аналогічно, як і термоелектрична. Вона дорівнює

$$\eta_{NE} = \frac{\sigma(\mu, T)(N(\mu, T) B)^2}{\left( \chi^{(L)} / T \right) + \left( \chi^{(e)}(\mu, T) / T \right)} \quad (28)$$

Формули (26)–(28) показують, що залежності відповідних чутливостей структури від приведенного хімічного потенціалу  $\mu^*$  описуються кривими лініями з максимумом.

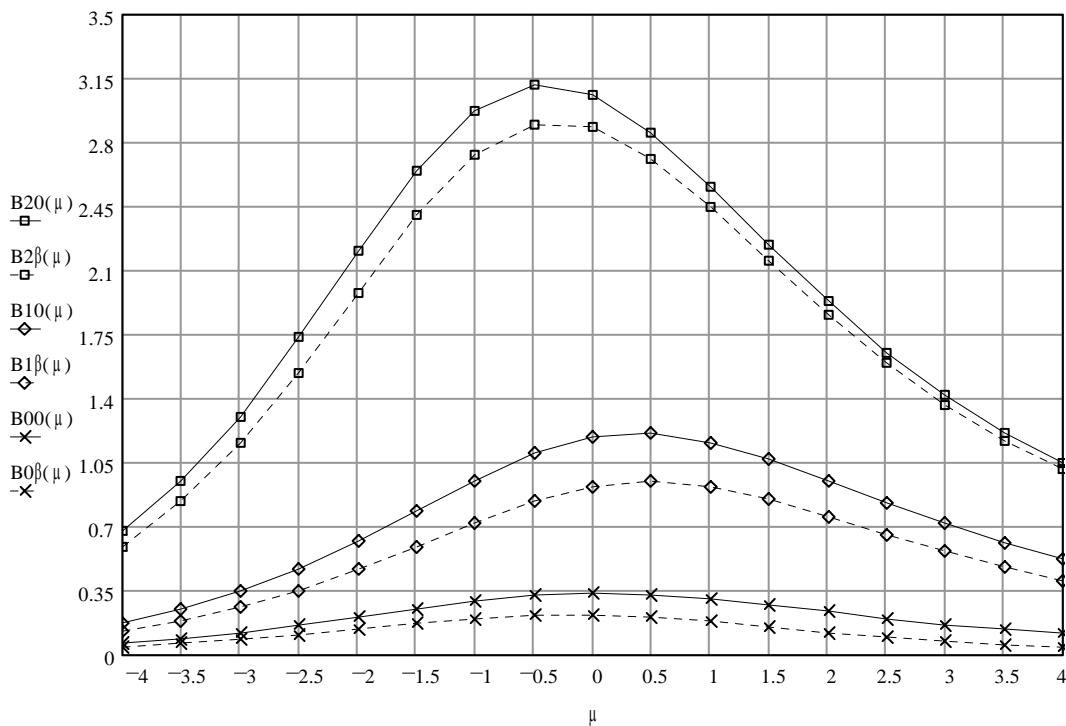
Розрахунки показують, що для типових напівпровідникових кристалів ці максимуми знаходяться в області слабого виродження електронного газу. Це означає, що максимуми

чутливостей  $\eta_T, \eta_H, \eta_{NE}$  можна спостерігати в легованих кристалах, в яких приведений хімічний потенціал  $\mu^*$  змінюється в таких границях:  $-4 < \mu^* < +4$ . Тому для виготовлення приладних структур треба застосовувати напівпровідникові кристали з приведеним хімічним потенціалом  $\mu^*$ , який забезпечує максимальні значення відповідних чутливостей структури.

На рисунку наведені графічні залежності термоелектричної чутливості (17) від приведенного хімічного потенціалу і механізмів розсіювання ( $\eta_T = BrO(\mu^*)$ ,  $\eta_T = Br\beta(\mu^*)$ ). На графіках механізми розсіювання характеризуються показником розсіювання "r". Параметром "0" позначені неперервні лінії, які належать до кристалів з параболічним законом дисперсії ( $P(\varepsilon) = \sqrt{\varepsilon}$ ), а параметром " $\beta$ " – пунктирні лінії. Ці лінії розраховані для кристалів з непараболічною кейнівською зоною енергії з параметром непараболічності

$$\beta = (kT / \Delta E_g) = 0.05,$$

де  $\Delta E_g$  – ширина забороненої зони.



Графіки залежності термоелектричної ефективності  $BrO(\mu)$  і  $Br\beta(\mu)$  від приведенного хімічного потенціалу і різних механізмів розсіювання для напівпровідникових кристалів. Графіки  $BrO(\mu)$  належать до напівпровідників з параболічним законом дисперсії, а  $Br\beta(\mu)$  – з непараболічним законом дисперсії Кейна

Подібні залежності від приведенного хімічного потенціалу мають гальваноманітна  $\eta_H$  та термомагнітна  $\eta_{NE}$  чутливості приладних структур.

Проведені розрахунки показують, що для виготовлення приладних структур, в яких

використовуються електричні або термоелектричні ефекти, треба використовувати напівпровідники з домішковою провідністю і слабовиродженими носіями струму. Для цієї мети найкраще підходять леговані напівпровідники в яких домінує розсіювання носіїв струму на іонізованих домішках. Непараболізм енергетичної зони, який має місце в зонах енергії Кейна, помітно знижує максимальні значення термоелектричної чутливості напівпровідникових кристалів.

1. Буджак Я.С. *Елементи теорії термодинамічних та кінетичних властивостей кристалів* // *Мат-ли міжн. школи-конференції з актуальних питань фізики напівпровідників*. 23–30 червня 1999 року, Дрогобич. – С. 242–251. 2. Буджак Я.С., Готра З.Ю., Готра О.З. *т. ін. Елементи теорії мікроелектронних сенсорів*. Львів. Ліга-прес, 2001. 3. Буджак Я.С. *Про природу кінетичних властивостей кристалів* // *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”*. – 1999. – № 362. – С. 70–73.

**Zenon HOTRA, Małgorzata JAKUBOWSKA\*, Michail PRIMOWICZ\*,  
Elżbieta ZWIERKOWSKA\*, Selim ACHMATOWICZ\***  
**Department of Electronic Devices, Lviv Polytechnic National University**  
**\* Institute of Electronic Materials Technology, Warsaw, Poland**

## **NEW SERIES OF RESISTIVE PASTES BASED ON ZnO · B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · MoO<sub>3</sub> · Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> GLASS**

© Hotra Z., Jakubowska M., Primowicz M., Zwierkowska E., Achmatowicz S., 2003

**Наведено результати розробки і дослідження нових резистивних паст, які не містять благородних металів.**

**Paper presents results of design and research on new series of resistive pastes which do not contain noble metals.**

### **1. INTRODUCTION**

A new series of resistive pastes based on B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>-ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is presented in this paper. It is a modification of the previous one described in [1, 2, 3]. The modified pastes enlarged the range of sheet resistivity of the pastes series, as well as they could be applied in the structure “resistor on dielectric” [7]. Resistor terminations were made of silver or nickel pastes [4]. The elaborated set of materials allows to produce thick film structures without use of noble metals.

The previous attempts to elaborate resistive pastes without the use of non noble metals were based on application of the mixture of oxides from group VB such as CrO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> [5]. The obtained layers were electrically unstable because of the reoxidation processes during firing in too high temperature (>750°C).

The basic assumption of our solution was to find a composition which fired in lower temperatures (600-690°C) exhibit suitable properties for thick film resistive layers. Instead of a composition consisting of an metal oxide (conductive phase precursor), glass and reducing agent we applied compositions consisted of a glass composed of different metal oxides such as PbO,