

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ЩЕРБАНЬ Наталя Олексіївна**

УДК 621.315.592

ДИСЕРТАЦІЯ

**КОНТРОЛЬОВАНА МОДИФІКАЦІЯ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
КРЕМНІЄВИХ МІКРОКРИСТАЛІВ ЛЕГУВАННЯМ ДОМІШКАМИ ПЕРЕХІДНИХ  
МЕТАЛІВ ДЛЯ СЕНСОРНОЇ ТЕХНІКИ**

153 – мікро- та наносистемна техніка

(шифр і назва спеціальності)

15 – Автоматизація та приладобудування

(галузь знань)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_/Н.О. Щербань/

Науковий керівник  
доктор технічних наук,  
професор **Ховерко Ю.М.**

*Львів – 2022*

## АНОТАЦІЯ

*Щербань Н.О.* Контрольована модифікація електрофізичних характеристик кремнієвих мікрокристалів легуванням домішками перехідних металів для сенсорної техніки. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 153 «Мікро- та наносистемна техніка». – Національний університет «Львівська політехніка» МОН України, Львів, 2022.

Дисертацію присвячено встановленню закономірностей зміни між магнітоопором кристалу і його спіновою впорядкованістю та виявленню кореляції між поляризаційними ефектами та особливостями змін електрофізичних, магнітних властивостей мікрокристалів кремнію, легованих бором до концентрацій в околі переходу метал-діелектрик, що модифіковані домішками перехідних металів в широкому інтервалі температур, які покладені в основу концепції розроблення та прогнозування властивостей сучасних приладів мікросистемної техніки.

В дисертації розв'язано конкретні наукові завдання розроблення нових підходів до синтезу і контрольованої модифікації функціональних наноматеріалів, легованих перехідними металами на основі ниткоподібного кремнію *p*-типу провідності та встановлення закономірностей зміни їх характеристик під впливом зовнішніх збурень для спінтроніки та елементів сенсорної техніки, що має важливе значення для автоматизації та приладобудування, а саме: теоретично оцінено та експериментально підтверджено входження та поведінку домішки перехідних металів у мікрокристалах кремнію та оптимізувано технологічні методи створення легованих ниткоподібних кристалів кремнію для створення чутливих елементів сенсорів; досліджено електропровідність, магнетоопір та намагніченість деформованих та недеформованих легованих мікрокристалів кремнію у широкому інтервалі температур (4.2–300 K) та магнітних полів (до

14 Тл), в т.ч. для створення напівпровідникових елементів магнітоелектроніки; розроблено прилади сенсорної електроніки на основі легованих мікрокристалів кремнію модифікованих магнітною домішкою, використовуючи результати експериментальних та теоретичних досліджень ниткоподібного кремнію, в т.ч. запропоновано чутливі елементи багатофункційних сенсорів.

У *першому розділі* проаналізовано стан проблеми щодо розроблення пристроїв сучасної спінтроніки на основі напівметалів та напівпровідників для розуміння принципів роботи пристроїв, в основі роботи яких лежить поляризаційні процеси. Подано відомості щодо елементів функціональної магнітоелектроніки на основі напівпровідникових гетероструктур, в т.ч. особливостей роботи магніторезистивної оперативної пам'яті (MRAM). Своєю чергою прилади на основі розбавлених магнетиками ниткоподібних напівпровідникових кристалів (DMS), завдяки природно утвореній гетероструктурі, відкривають можливості виготовлення надшвидких, мініатюрних, технологічно сумісних елементів сенсорної техніки.

У *другому розділі* наведено технологічні аспекти створення легованих мікрокристалів кремнію, методика та засоби дослідження. Виходячи з аналізу технології вирощування легованих мікрокристалів  $\text{Si} < \text{B}, \text{Ni} >$ , визначено параметри процесу росту для одержання ниткоподібних кристалів р-типу провідності з концентрацією донорної домішки, яка відповідає околу переходу метал–діелектрик, для дослідження їх електрофізичних, терморезистивних і магнітних властивостей в широкому інтервалі температур під дією деформування та магнітного поля. Для аналізу електронної системи кристалів  $\text{Si} < \text{B}, \text{Ni} >$  та отримання додаткової інформації про внутрішню структуру зразків описано методику розрахунку за опомогою програмно-апаратного комплексу ABINIT та оцінку параметрів електронної підсистеми кристалів методом порівняльного аналізу наборів даних PAW.

*Третій розділ* присвячений дослідженню та розрахункам електронної структури легованих кристалів  $\text{Si}\langle\text{B}, \text{T}\rangle$ , де  $\text{T} = \{\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}\}$  – перехідні 3d елементи, що оцінювалася за допомогою проекційно доповнених хвиль (PAW). Підхід PAW поєднує в собі особливості псевдопотенціального та повністю електронного методу розширених плоских хвиль. Розрахунки електронної структури кристала кремнію, легованого атомами B і Ni, отримані з використанням гібридного обмінно-кореляційного функціоналу PBE0 на основі одночастинкового базису функцій PAW показали, що додавання бору в кремній, легований нікелем, приводить до значного звуження ширини забороненої зони. Результати досліджень електронного енергетичного спектру кристалів на основі кремнію для різних домішок перехідних металів показали, що для електронної DOS притаманна асиметрія, що вказує на відмінний від нуля магнітний момент у суперкомірці. Інтервал магнітного моменту лежить у межах від найменшого  $0,002\mu_B$  для Co до  $3,45\mu_B$  для марганцю Mn. Виявлено, що внаслідок легування домішкою бору та нікелю за вакансійним механізмом магнітний момент суперкомірки на основі кремнію становить  $1,1\mu_B$ .

У *четвертому розділі* представлено результати експериментальних досліджень мікрокристалів кремнію, легованих домішкою бору та модифікованих домішкою перехідного металу нікелю в широкому інтервалі температур (4,2- 300 K) та магнітних полів (0-14 Тл). Розроблено та запропоновано прилади і пристрої мікро системної техніки. Виявлено, що для розроблення високочутливих сенсорів температури з терморезистивним принципом дії, або височутливих термореле, слід використовувати мікрокристали  $\text{Si}\langle\text{B}, \text{Ni}\rangle$  з питомим опором  $\rho_{300\text{K}} = 0.025 \text{ Ом}\times\text{см}$ , що відповідає діелектричній області переходу метал-діелектрик. Відносна зміна опору кристалів змінюється на декілька порядків за температур скрапленого гелію (4,2 K). Температурний коефіцієнт опору таких зразків сягає  $300\%\times\text{K}^{-1}$ . Окрім того, встановлено, що зразки з питомим опором  $\rho_{300\text{K}} = 0.007 \text{ Ом}\times\text{см}$  з концентрацією носіїв заряду  $N_B \approx 1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , що відповідає металевій стороні

ПМД придатні для використання в терморезистивних сенсорах. Температурний коефіцієнт опору таких зразків становить  $\text{TKO} = 0.011\% \times \text{K}^{-1}$ . Для температур зрідженого гелію максимальний магнітоопір досягає не більше 4% у магнітних полях з індукцією до 14Тл. Встановлено, що незважаючи на слабку чутливість стійкості до температури в широкому діапазоні температур, продуктивність терморезистивних датчиків визначається лінійністю характеристик і стійкістю термоелементів до впливу зовнішніх дестабілізуючих факторів. Дослідження магнітоопору кристалів НК Si < B, Ni > за впливу деформації на магнітоелектричні характеристики кристалів дозволили спрогнозувати використання мікрокристалів кремнію, що леговані домішкою бору до концентрації, яка відповідає переходу метал-діелектрик та магнітною домішкою у багатофункційних сенсорах магнітного поля-деформації. Так для мікрокристалів Si < B, Ni > коефіцієнт тензочутливості в інтервалі температур 4,2- 100К сягає 165 за деформації  $\epsilon = -5.29 \times 10^{-3}$  і практично не залежить від температури, в той же час для магнітної складової сенсора доцільно використовувати кристали Si <B,Ni> з концентрацією носіїв заряду  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  і відповідає безпосередньо переходу метал-діелектрик. Принцип роботи такого чутливого елемента базується на значному магнеторезистивному ефекті, який відображається в залежності магнетоопору від індукції магнітного поля, сягаючи 253% при 14 Тл за гелієвих температур.

**Ключові слова:** сенсор, термочутливий елемент, магніторезистивний ефект, перехід метал-діелектрик, криогенні температури, магнітна сприйнятливність, намагніченість, магнітопір, електропровідність, питомий опір, ниткоподібний кристал, кремній, бор, нікель, перехідний метал.

Список публікацій здобувача:

*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

**Статті у журналах, що індексуються міжнародними наукометричними базами Scopus та/або WoS:**

1. A.Druzhinin, I.Ostrovskii, Yu.Khoverko, **N.Shcherban**, A. Lukianchenko. Spin-related phenomena in nanoscale Si <B, Ni> whiskers // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 473.– 2019.– P. 331-334.
2. S.V.Syrotyuk, Y.M.Khoverko, **N.O.Shcherban**, A.A.Druzhinin. The spin-resolved electronic structure of doped crystals Si <Ni> and Si <B, Ni>: theoretical and experimental aspects//Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol. 674.– 2018.– P. 120-129.
3. S.V.Syrotyuk, Y.M.Khoverko, **N.O.Shcherban**, A.A.Druzhinin. Effect of the strong electron correlation on the spin-resolved electronic structure of the doped crystals Si <B, Fe>, Si <B, Co> and Si <B, Ni>//Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol. 700(1).– 2020.– P.1-12.
4. S.V.Syrotyuk, Y.M.Khoverko, **N.O.Shcherban**, A.A.Druzhinin. The spin-resolved electronic structure of the codoped crystals Si<B, V>, Si<B, Cr> And Si<B, Mn>//Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol. 721(1).– 2021.– P.62-73.

**Фахові видання України, що індексуються міжнародними наукометричними базами WoS:**

5. Yu.M. Khoverko, **N.O. Sherban**. Electrical Conductivity and Magnetoresistance of Silicon Microstructures in the Vicinity to Metal-Insulator Transition // Physics and Chemistry of Solid State.– 2018.– Vol. 19 (3).– P. 246–253.

**Матеріали конференцій, що індексуються міжнародними наукометричними базами Scopus та/або WoS:**

6. Anatoly Druzhinin, Yuriy Khoverko, Anton Lucyanchenko, Igor Ostrovskii, **Natalia Shcherban**. Temperature sensors based on metal-silicon microstructure for microsystem technology // Proc. of 2019 XVth Int. Conf. on Perspective Techn. and Methods in MEMS Design (MEMSTECH), Polyana, Ukraine, 2019.– P. 153–156.

## Патенти

7. Ю.М. Ховерко, **Н.О. Щербань**. Патент України № 135822 від 25.07.2019. Чутливий елемент мікроелектронного сенсора для вимірювання магнітного поля. Заявка на видачу патента U201812880 від 18.01.2019. Бюл.№14.–4 с.

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

8. Syrotyuk S.V., Khoverka Yu.M., *Shcherban N.O.*, Druzhinin A.A. The spin-resolved electronic structure: comparative study of doped crystals Si<Ni> and Si<B, Ni> // Abstract book of International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO–2018), August 27–30, 2018, Kyiv, Ukraine.– Kyiv: SME Burlaka, 2018.– P. 662.
9. Syrotyuk S.V., Khoverka Yu.M., *Shcherban N.O.*, Druzhinin A.A. The electronic structure of doped crystals Si<B, T> (T=Fe, Co, Ni) under strong correlation effect // Abstract book of International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO–2019), August 27–30, 2019, Lviv, Ukraine.– Kyiv: LLC «Computer-publishing, information center», 2019.– P. 579.
10. Syrotyuk S.V., Khoverka Yu.M., *Shcherban N.O.*, Druzhinin A.A. The electronic structure of doped crystals Si<Mn> and Si<B, Mn> // Abstract book of International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO–2020), August 26–29, 2020, Lviv, Ukraine.– Kyiv: LLC «Computer-publishing, information center», 2020.– P.502.
11. Syrotyuk S.V., Khoverka Yu.M., *Shcherban N.O.*, Druzhinin A.A. The spin-resolved electronic structure of the codoped crystals Si<B, V>, Si<B, Cr> And Si<B, Mn> Abstract book of International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO–2021), August 26–29, 2021, Lviv, Ukraine.– Kyiv: LLC «Computer-publishing, information center», 2021.– P.564

## ABSTRACT

*Shcherban N.O.* Controlled modification of electrophysical characteristics of silicon microcrystals by doping with impurities of transition metals for sensor engineering. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for a scientific degree of the doctor of philosophy on a specialty 153 "Micro- and nanosystem technologies". - Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2022.

Thesis is devoted to the establishment of regularities of change between crystal magnetoresistance and its spin ordering and revealing of correlation between polarization effects and peculiarities of changes of electrophysical, magnetic properties of boron - doped silicon microcrystals to concentrations near metal - dielectric transition are the basis of the concept of development and forecasting of properties of modern devices of microsystem technology.

The dissertation solves specific scientific problems of development of new approaches to synthesis and controlled modification of functional nanomaterials doped with transition metals on the basis of filamentary p-type silicon and establishment of regularities of change of their characteristics under the influence of external perturbations for spintronics and sensory technology elements. importance for automation and instrumentation, namely: theoretically evaluated and experimentally confirmed the occurrence and behavior of transition metal impurities in silicon microcrystals and optimized technological methods for creating doped filamentous silicon crystals to create sensitive elements of sensors; the electrical conductivity, magnetoresistance and magnetization of deformed and undeformed doped silicon microcrystals in a wide range of temperatures (4.2–300 K) and magnetic fields (up to 14 T) were studied, incl. to create semiconductor elements of magnetoelectronics; Sensor electronics devices based on doped silicon microcrystals modified with magnetic impurities have been developed, using the results of experimental and theoretical studies of filamentary silicon, including sensitive elements of multifunction sensors are offered.



The *first section* analyzes the state of the problem of developing devices of modern spintronics based on semimetals and semiconductors to understand the principles of operation of devices based on polarization processes. Submitted information on the elements of functional magnetoelectronics based on semiconductor heterostructures, including features of magnetoresistive random access memory (MRAM). In turn, devices based on magnetically diluted filamentary semiconductor crystals (DMS), thanks to the naturally formed heterostructure, will open the possibility of manufacturing ultra-fast, miniature, technologically compatible elements of sensor technology.

The *second section* presents the technological aspects of the creation of doped silicon microcrystals, methods and research tools. Based on the analysis of the technology of growing doped microcrystals Si <B, Ni>, the parameters of the growth process to obtain filamentous p-type crystals of conductivity with a concentration of donor impurity corresponding to the metal-dielectric transition, to study their electrophysical, thermoresistive and magnetic properties temperature ranges under the action of deformation and magnetic field. To analyze the electronic system of crystals Si <B, Ni> and obtain additional information about the internal structure of the samples, the method of calculation using the ABINIT software and hardware complex and estimating the parameters of the electronic subsystem of crystals by comparative analysis of PAW data sets is described.

The third section is devoted to the study and calculations of the electronic structure of doped crystals Si<B, T>, where  $T = \{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni\}$  – transitional 3d elements evaluated by projected complementary waves (PAW). The PAW approach combines the features of the pseudopotential and fully electronic method of extended plane waves. Calculations of the electronic structure of the silicon crystal doped with B and Ni atoms obtained using the hybrid exchange-correlation functional PBE0 based on the one-particle basis of PAW functions showed that the addition of boron to silicon doped with nickel leads to a significant narrowing of the band gap. The results of studies of the electronic energy spectrum of silicon-based crystals for various transition metal impurities showed that

electronic DOS is characterized by asymmetry, which indicates a non-zero magnetic moment in the supercell. The interval of the magnetic moment is in the range of the smallest  $0,002\mu_B$  for Co up to  $3,45\mu_B$  for Mn. It was found that due to doping with boron and nickel by the vacancy mechanism, the magnetic moment of the silicon-based supercell is  $1,1\mu_B$ .

The *fourth* section presents the results of experimental studies of silicon microcrystals doped with boron admixture and modified with nickel transition metal impurity in a wide range of temperatures (4.2-300 K) and magnetic fields (0-14 T). Devices and devices of micro system engineering are developed and offered. It was found that for the development of highly sensitive temperature sensors with thermoresistive principle of operation, or high-sensitivity thermal relays, should use microcrystals Si <B, Ni> with resistivity  $\rho_{300K} = 0.025 \text{ Ohm}\times\text{cm}$ , corresponding to the dielectric region of the metal-insulator transition. The relative change in the resistance of the crystals varies by several orders of magnitude at the temperatures of liquefied helium (4,2 K). The temperature coefficient of resistance of such samples reaches  $300\%\times\text{K}^{-1}$ . In addition, it was found that the samples with resistivity  $\rho_{300K} = 0.007 \text{ Ohm}\times\text{cm}$  with the concentration of charge carriers  $N_B \approx 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , corresponding to the metal side of the MIT are suitable for use in thermoresistive sensors. The temperature coefficient of resistance of such samples is  $\text{TCR} = 0.011\%\times\text{K}^{-1}$ . For temperatures of liquefied helium, the maximum magnetoresistance reaches no more 4% in magnetic fields with induction up to 14 T. It is established that despite the weak sensitivity to temperature resistance in a wide range of temperatures, the performance of thermoresistive sensors is determined by the linearity of the characteristics and resistance of thermocouples to external destabilizing factors. Investigation of the magnetoresistance of crystals Si < B, Ni > under the influence of deformation on the magnetoelectric characteristics of crystals allowed to predict the use of silicon microcrystals doped with boron admixture to a concentration corresponding to the metal-dielectric transition and magnetic impurity in multifunctional magnetic field-deformation sensors. Thus, for microcrystals Si <B, Ni> the coefficient of strain sensitivity in

the temperature range 4,2- 100K reaches 165 for strain  $\varepsilon = -5.29 \times 10^{-3}$  and practically does not depend on temperature, at the same time for a magnetic component of the sensor it is expedient to use crystals Si <B, Ni> with concentration of charge carriers  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  and corresponds directly to the metal-insulator transition. The principle of operation of such a sensitive element is based on a significant magnetoresistive effect, which is manifested in the dependence of the magnetoresistance on the induction of the magnetic field reaching 250% for 14 T at helium temperatures.

**Key words:** sensor, thermosensitive element, magnetoresistive effect, metal-dielectric transition, cryogenic temperatures, magnetic susceptibility, magnetization, magnetoresistance, electrical conductivity, resistivity, filamentary crystal, silicon, boron, nickel, transition metal

The list of author's publication:

*Papers where basic scientific results of thesis were published:*

**Articles in journals indexed by international scientometric databases Scopus and / or WoS:**

1. A.Druzhinin, I.Ostrovskii, Yu.Khoverko, **N.Shcherban**, A. Lukianchenko. Spin-related phenomena in nanoscale Si <B, Ni> whiskers // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 473.– 2019.– P. 331-334.
2. S.V.Syrotyuk, Y.M.Khoverko, **N.O.Shcherban**, A.A.Druzhinin. The spin-resolved electronic structure of doped crystals Si <Ni> and Si <B, Ni>: theoretical and experimental aspects//Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol. 674.– 2018.– P. 120-129.
3. S.V.Syrotyuk, Y.M.Khoverko, **N.O.Shcherban**, A.A.Druzhinin. Effect of the strong electron correlation on the spin-resolved electronic structure of the doped crystals Si <B, Fe>, Si <B, Co> and Si <B, Ni> //Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol. 700(1).– 2020.– P.1-12.
4. S.V.Syrotyuk, Y.M.Khoverko, **N.O.Shcherban**, A.A.Druzhinin. The spin-resolved electronic structure of the codoped crystals Si<B, V>, Si<B, Cr> And

Si<B, Mn>//Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol. 721(1).– 2021.– P.62-73.

**Professional publications of Ukraine indexed by international scientometric databases WoS:**

5. Yu.M. Khoverko, *N.O. Sherban.* Electrical Conductivity and Magnetoresistance of Silicon Microstructures in the Vicinity to Metal-Insulator Transition // Physics and Chemistry of Solid State.– 2018.– Vol. 19 (3).– P. 246–253.

**Proceedings of conferences indexed by international scientometric databases Scopus and / or WoS:**

6. Anatoly Druzhinin, Yuriy Khoverko, Anton Lucyanchenko, Igor Ostrovskii, *Natalia Shcherban.* Temperature sensors based on metal-silicon microstructure for microsystem technology // Proc. of 2019 XVth Int. Conf. on Perspective Techn. and Methods in MEMS Design (MEMSTECH), Polyana, Ukraine, 2019.– P. 153–156.

**Patents**

7. Yu.M. Khoverko, *H.O. Shcherban.* Patent of Ukraine № 135822 to 25.07.2019. Sensitive element of a microelectronic sensor for measuring the magnetic field. U201812880 to 18.01.2019. Bul.№14.–4 s.

*Scientific works that additionally reflect the scientific results of the thesis:*

8. Syrotyuk S.V., Khoverko Yu.M., *Shcherban N.O.*, Druzhinin A.A. The spin-resolved electronic structure: comparative study of doped crystals Si<Ni> and Si<B, Ni> // Abstract book of International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO–2018), August 27–30, 2018, Kyiv, Ukraine.– Kyiv: SME Burlaka, 2018.– P. 662.

9. Syrotyuk S.V., Khoverko Yu.M., *Shcherban N.O.*, Druzhinin A.A. The electronic structure of doped crystals Si<B, T> (T=Fe, Co, Ni) under strong correlation effect // Abstract book of International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO–2019), August 27–30, 2019, Lviv, Ukraine.– Kyiv: LLC «Computer-publishing, information center», 2019.– P. 579.
10. Syrotyuk S.V., Khoverko Yu.M., *Shcherban N.O.*, Druzhinin A.A. The electronic structure of doped crystals Si<Mn> and Si<B, Mn>// Abstract book of International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO–2020), August 26–29, 2020, Lviv, Ukraine.– Kyiv: LLC «Computer-publishing, information center», 2020.– P.502.
11. Syrotyuk S.V., Khoverko Yu.M., *Shcherban N.O.*, Druzhinin A.A. The spin-resolved electronic structure of the codoped crystals Si<B, V>, Si<B, Cr> And Si<B, Mn> Abstract book of International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO–2021), August 26–29, 2021, Lviv, Ukraine.– Kyiv: LLC «Computer-publishing, information center», 2021.– P.564

## ЗМІСТ

<b>Перелік умовних скорочень</b> .....	17
<b>ВСТУП</b> .....	18
<b>РОЗДІЛ 1. СТАН ПРОБЛЕМИ ЩОДО РОЗРОБЛЕННЯ ПРИСТРОЇВ МАГНІТОЕЛЕКТРОНІКИ НА ОСНОВІ НАПІВМЕТАЛІВ ТА НАПІВПРОВІДНИКІВ.</b> .....	26
1.1. Елементи функціональної магнітоелектроніки на основі напівпровідникових гетероструктур зі спіновими ефектами. ....	26
1.1.1. Магніторезистивна оперативна пам'ять (MRAM). ....	27
1.1.2. Елементи твердотільної магнітоелектроніки на основі спінових явищ. ....	29
1.1.3. Сенсори магнітного поля на спінових клапанах. ....	31
1.2. Розроблення спінових пристроїв та чутливих елементів сучасної магнітоелектроніки на основі напівметалів. ....	32
1.3. Мікроелектронні сенсори магнітоелектроніки на основі ниткоподібних напівпровідникових кристалів. ....	36
1.4. Висновки та постановка задач дослідження. ....	43
<b>РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ СТВОРЕННЯ ЛЕГОВАНИХ МІКРОКРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ: МЕТОДИКА ТА ЗАСОБИ ДОСЛІДЖЕННЯ.</b> .....	45
2.1 Технологічні методи отримання ниткоподібних кристалів Si < B, Ni>	45
2.1.1 Створення ниткоподібних кристалів за механізмом «пара-рідина- кристал». ....	45
2.1.2 Вибір магнітної домішки та розроблення методики легування ниткоподібних кристалів кремнію. ....	51

2.2. Методика електрофізичних та гальваномагнітних досліджень за кріогенних температур. . . . .	55
2.3. Термостабілізація процесу вимірювання електрофізичних та гальваномагнітних досліджень за низьких температур. . . . .	58
2.4. Створення напруженого стану у ниткоподібних кристалах кремнію . . . .	61
2.5. Програмно-апаратний комплекс для оцінки електронної структури мікрокристалів кремнію. . . . .	62
2.6. Висновки . . . . .	65

### **РОЗДІЛ 3. ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ КРИСТАЛІВ, ЛЕГОВАНИХ ДОМІШКАМИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ. . . . . 65**

3.1. Особливості теоретичних передумов розрахунку енергетичних спектрів напівпровідникових кристалів. . . . .	65
3.2. Дослідження характеристик електронної структури кристалів на основі кремнію, легованих домішками перехідних металів. . . . .	69
3.2.1. Результати досліджень спінової поляризації суперкомірки на основі кремнію, сформованої за механізмом заміщення нікелем. . . . .	69
3.2.2. Результати досліджень електронного енергетичного спектру кристалів на основі кремнію: аналіз та порівняння для різних домішок перехідних металів. . . . .	74
3.2.3. Електронна структура кристалів на основі суперкомірок кремнію, сформованих за вакансійним механізмом домішки . . . . .	92
3.3. Висновки. . . . .	100

### **РОЗДІЛ 4. МАГНІТОТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ, МОДИФІКОВАНИХ ДОМІШКОЮ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ У ШИРОКОМУ ІНТЕРВАЛІ ТЕМПЕРАТУР В ОКОЛІ ПЕРЕХОДУ МЕТАЛ-ДИЕЛЕКТРИК. . . . . 103**

4.1. Дослідження електрофізичних характеристик мікрокристалів Si < B, Ni > в широкому інтервалі температур в околі переходу метал-діелектрик. ....	103
4.1.1. Результати досліджень мікрокристалів Si < B, Ni > за низьких температур в околі переходу метал-діелектрик та оцінка можливості їх застосування в сенсорах .....	105
4.1.2. Аналіз спін-залежного транспорту носіїв заряду у мікрокристалах Si < B, Ni > за низьких температур в околі переходу метал-діелектрик на основі даних магнітоопору. ....	113
4.1.3. Аналіз спін-залежного транспорту носіїв заряду у мікрокристалах Si < B, Ni > за низьких температур в околі переходу метал-діелектрик на основі експериментальних даних намагніченості. ....	117
4.2 Розроблення терморезистивних сенсорів на основі досліджень електрофізичних характеристик мікрокристалів Si < B, Ni >, працездатних під впливом дестабілізуючих чинників. ....	122
4.3. Розроблення сенсорів магнітного поля з магніто-резистивним принципом дії на основі мікрокристалів Si < B, Ni > за низьких температур в околі переходу метал-діелектрик. ....	128
4.4. Використання мікрокристалів Si < B, Ni > в багатофункційних сенсорах .....	134
4.5. Висновки .....	138
 ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ .....	140
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	143



**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ**

БМНК – багатошаровий магнітний ниткоподібний кристал

ВАХ – вольт-амперна характеристика

НК– ниткоподібний кристал

ПМД – перехід метал-діелектрик

ТКО – температурний коефіцієнт опору

КТР – коефіцієнт термічного розширення

ПДХ (PAW) – проекційно-доповнені хвилі

ТФЕГ – теорія функціонала електронної густини

MRAM (magnetic random access memory) – магніторезистивна оперативна пам'ять

RAM (random access memory) – оперативна пам'ять з довільною вибіркою

К-МОН– комплементарні структури метал-оксид-напівпровідник

МЕМС – мікроелектромеханічні системи

ПРК– механізм пара-рідина-кристал

ГМО (GMR- giant magnetoresistance) – гігантський магнітоопір

МО – магнітоопір

МС – магнітна сприйнятливність

КТР – коефіцієнт термічного розширення

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Останнім часом розвиток мікроелектроніки ґрунтується на реалізації рішень, що є на зламі декількох наукових напрямків, для яких використовуються спорідні технології та практикують гібридні електронні пристрої для діагностування, моніторингу та управління фізико-технологічними процесами. Сенсори фізичних величин займають чільне місце серед методів отримання первинної інформації, завдяки перетворенню контрольованого сигналу у інформацію про умови перебігу вимірювальних процесів. У той же час для забезпечення постійно зростаючих потреб сучасної техніки необхідно одночасне створення нових сенсорних рішень, які будуть відповідати темпам мініатюризації та швидкодії, а також будуть здатні функціонувати за складних умов, зокрема під час екстремальних температур, деформуванні та у сильних магнітних полях. Проблему створення таких пристроїв можна вирішити під час ґрунтовного всебічного аналізу, в т.ч., який відбувається навіть в екстремальних середовищах, при цьому застосовується високий рівень технології відтворення їх елементної бази. Завдяки унікальним характеристикам, чільне місце для таких цілей посідають ниткоподібні кристали (НК), завдячуючи високому рівню бездислокаційності, феноменальному рівню міцності, який майже досягає теоретичної межі, низькому рівню споживаної потужності та ін. Дослідження легованих напівпровідникових мікрокристалів з концентрацією домішки в околі переходу метал-діелектрик (ПМД) дозволяє, водночас, сфокусувати погляд на визначений концентраційний інтервал, а також спрогнозувати електро- та магнітотранспортні характеристики при зміні типу провідності.

Використання модифікації магнітними матеріалами при дослідженні електрофізичних та магнітотранспортних характеристик НК кремнію, дозволяє поглибити знання про вплив легуючої домішки на особливості електропровідності, а саме, корелювати низькотемпературні поляризаційні залежності та поведінку магнітоопору кристала. Дослідження магнітної сприйнятливості, намагнеченості та магнітоопору мікрокристалів кремнію, модифікованих домішкою перехідних металів з практичної точки зору цікаві

насамперед тому, що магнітна відповідь цього матеріалу визначає можливість застосування мікрокристалів в сенсорах фізичних величин за впливу зовнішнього магнітного поля. Крім того, такі дослідження дають можливість поглибити знання про магнетоопір та електропровідність кристалів, їх поведінку за різних умов, природу та взаємозв'язки цих ефектів тощо. Більше того, дослідження низькотемпературних особливостей спричинене відсутністю малоінерційних високоточних приладів сенсорної електроніки, які можуть працювати в області гелієвих температур, що не здатні забезпечувати збереження чутливості з пониженням температури в кріогенну область. З іншого боку, вплив магнітної домішки здатен спричинити зміну електричних характеристик кристала, що вимагає проведення комплексного дослідження впливу модифікації кристалів.

Актуальність цих досліджень полягає у використанні результатів деформаційних, температурних, магнітотранспортних досліджень НК кремнію, легованих поблизу переходу метал – діелектрик та модифікованих домішкою нікелю, для створення чутливих елементів пристроїв, в т.ч. багатофункційних сенсорів магнітного поля, температури та деформації, які будуть працювати за умов сильного впливу зовнішніх факторів (кріогенних температур, сильних магнітних полів, деформування тощо). Низка сфер наукових досліджень, а відтак і можливе практичне застосування мікрокристалів є магнітокалоричний ефект, явище пам'яті форми, надтяжкі ферміони, об'єкти Кондо, високотемпературна надпровідність, термоелектрика, квантовий ефект Хола і топологічні ізолятори, розбавлені магнетиками напівпровідники, спінове явище Зеєбека, інжекція або екстракція спіново-поляризованих носіїв, трансфер спінового обертового моменту, магнітна анізотропія, гігантський магнетоопір та тунельний магнетоопір.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертація виконувалась згідно до напрямку науково-педагогічної діяльності кафедри напівпровідникової електроніки Національного університету „Львівська політехніка” – «Сенсори та перетворювальні прилади на основі напівпровідникових та діелектричних матеріалів і гетероструктур. Фізико-

хімічні процеси синтезу та контрольованої модифікації властивостей матеріалів функціональної, мікро- та наноелектроніки» (протокол №12 від 17.06.2014), а також в межах держбюджетних тем Міністерства освіти і науки України: «Перетворювачі фізичних величин на основі напівпровідникових мікро- і наноструктур як елементи мікросистемної техніки інформаційно-вимірювальних систем», (2017–2019 рр., номер державної реєстрації 0117U004457), «Двовимірні періодичні наноструктури кремнію для МЕМС-сумісних інтегрованих мікро перетворювачів» (2018–2020 рр., номер державної реєстрації 0118U000271), “Розроблення наукових і технологічних основ створення елементів мікро- і наносистемної техніки на основі базових сенсорних напівпровідникових кристалів та наноструктур ”, (2020–2022 рр., номер державної реєстрації 0120U102202).

**Мета роботи:** Розроблення нових підходів до синтезу і контрольованої модифікації функціональних наноматеріалів, легованих перехідними металами на основі ниткоподібного кремнію *p*-типу провідності та встановлення закономірностей зміни їх характеристик під впливом зовнішніх збурень для спінтроніки та елементів сенсорної техніки.

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні **завдання:**

– теоретично оцінити та експериментально підтвердити входження та поведінку домішки перехідних металів у мікрокристалах та розробити технологічні методи створення легованих ниткоподібних кристалів кремнію для створення чутливих елементів сенсорів;

– дослідити електропровідність, магнетоопір та намагніченість деформованих та недеформованих легованих мікрокристалів кремнію у широкому інтервалі температур (4.2–300 К) та магнітних полів (до 14 Тл), для створення напівпровідникових елементів магнітоелектроніки;

– розробити прилади сенсорної електроніки на основі легованих мікрокристалів кремнію модифікованих магнітною домішкою, використовуючи результати експериментальних та теоретичних досліджень ниткоподібного кремнію, в т.ч. запропонувати чутливі елементи багатфункційних сенсорів.

**Об’єкт дослідження.** Ниткоподібні мікрокристали кремнію *p*-типу

провідності, леговані домішкою бору до концентрацій в околі ПМД та модифіковані домішкою нікелю, а також створені на їх основі сенсори магнітного поля, температури, в.т.ч. багатофункційні сенсори.

**Предмет дослідження.** Магнетоопір, магнітні, терморезистивні, деформаційні характеристики мікрокристалів Si p-типу провідності, модифікованих домішкою бору та домішками перехідних металів, а також характеристики чутливих елементів сенсорів на їх основі в широкому інтервалі температур, магнітних полів і деформації.

**Методи дослідження.** Для контролю якості досліджуваних зразків використовували електронну мікроскопію, зокрема атомно-силовий мікроскоп та електронно-сканувальні мікроскопи Hitachi SEM S806, JEOL JSM-U3. Елементний вміст ниткоподібних кристалів Si контролювали методами мікрозондового аналізу (AN 10000). Теоретична оцінка поведінку домішки перехідних металів у мікрокристалах провадилась за допомогою програмного пакету АВІНІТ. Вимірювання електричного опору зразків легованих мікрокристалів за низьких температур відбувалось у гелієвих кріостатах за допомогою розробленого спецустаткування, в т.ч. використовуючи повірені цифрові метрологічні засоби. Магнітна сприйнятливість НК Si вимірювалась SQUID магнітометром MPMS-XL5 з цифровим підключенням до ПК. Магнітоопір кристалів кремнію за низьких температур досліджували за допомогою магнітів (біттерівських та надпровідних) у Міжнародній лабораторії сильних магнітних полів та низьких температур (м. Вроцлав, Польща).

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає в тому, що встановлено зв'язок між магнітоопором кристалів та їх спіновою впорядкованістю, а також виявлено кореляцію між поляризаційними ефектами та особливостями змін електрофізичних і магнітних властивостей у значному діапазоні температур, які покладені в основу концепції розроблення та прогнозування властивостей сучасних приладів мікросистемної техніки:

- в результаті експериментальних досліджень температурних залежностей провідності та магнітоопору встановлено, що у легованих бором мікрокристалах кремнію до концентрацій, що відповідають фазовому

переходу метал-діелектрик за рахунок додаткового введення магнітної домішки реалізується стрибкоподібний характер провідності за низьких температур до температури 60К, що може бути використано для створення елементів сенсорної техніки, зокрема у високочутливих сенсорах температури;

- результати теоретичних досліджень за допомогою проекційно-доповнених хвиль (PAW) щодо спінової поляризації суперкомірки на основі кремнію, який леговано домішками бору та нікелю, в рамках вакансійного механізму, чи механізму заміщення вказують на асиметрію густини електронних станів, що притаманна електронній системі і проявляється у відмінному від нуля магнітному моменті суперкомірки.
- визначено, що максимальний магнітний момент для суперкомірки  $\text{Si}_{61}\text{B}_1\text{Ni}_1$ , яка реалізована за вакансійним механізмом, становить  $1,16\mu_B$ . Ці результати використано для прогнозування характеристик високочутливих сенсорів магнітного поля з магніторезистивним принципом дії.
- за результатами експериментальних досліджень магнітоопору кристалів  $\text{Si} \langle \text{B}, \text{Ni} \rangle$  з концентрацією носіїв заряду, що відповідає переходу метал-діелектрик, в інтервалі криогенних температур для оцінки параметрів приповерхневої провідності визначено довжину фазової когерентності  $l_\varphi$  та спин-орбітальної когерентності  $l_{so}$ , які становлять приблизно 45 нм та 750 нм відповідно для 4,2 К і експоненціально зменшуються зі зростанням температури.
- експериментально встановлено для кристалів  $\text{Si} \langle \text{B}, \text{Ni} \rangle$  гістерезис намагніченості для температури скрапленого гелію, що свідчить про наявність магнітного моменту в кристалах. За результатами теоретичних досліджень за допомогою проекційно-доповнених хвиль та дослідження намагніченості визначено концентрацію магнітних домішок, яка становить  $4 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

**Практичне значення одержаних результатів** роботи полягає у тому, що результати досліджень використано для створення елементів сенсорної техніки,

а також багатофункційних приладів, що здатні суміщати в собі вимірювання кількох фізичних величин:

1. На основі сильнолегованих ниткоподібних мікрокристалів кремнію, модифікованих домішкою нікеля, розроблено сенсор магнітного поля з чутливістю  $18\% \cdot \text{Tл}^{-1}$  за температури 4.2 К. Працездатність роботи чутливого елемента сенсора забезпечується значним магнеторезистивним ефектом, який відображається в залежності магнетоопору від індукції магнітного поля, сягаючи 253% при 14 Тл за гелієвих температур.
2. Використовуючи леговані мікрокристали кремнію, розроблено сенсори теплових величин в інтервалі 4,2–50 К: для розроблення високочутливих сенсорів температури з терморезистивним принципом дії, або височутливих термореле, слід використовувати мікрокристали  $\text{Si}\langle\text{B},\text{Ni}\rangle$  з питомим опором  $\rho_{300\text{K}} = 0.025 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , що відповідає діелектричній області переходу метал-діелектрик. Відносна зміна опору кристалів відрізняється на декілька порядків за температур скрапленого гелію (4,2 К). Температурний коефіцієнт опору таких зразків сягає  $300\% \cdot \text{K}^{-1}$ . Для терморезистивних сенсорів, створених на основі кристалів з питомим опором  $\rho_{300\text{K}} = 0.007 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , працездатних за впливу дестабілізуючих чинників, зокрема магнітного поля, температурний коефіцієнт опору становить  $\text{TKO} = 0.011\% \cdot \text{K}^{-1}$ .
3. Запропоновано використання чутливого елемента на основі ниткоподібного кремнію, що модифікований домішками бору та нікелю, для яких рівень легування відповідає безпосередній близькості до фазового переходу метал-діелектрик, як чутливого елемента деформації, для якого коефіцієнт тензочутливості в області гелієвих температур досягає значення  $K_{4.2\text{K}} = 165$  при деформації стиску  $\varepsilon = -5.29 \times 10^{-3}$  відн. од.
4. Розроблено конструктивно-технологічні основи створення багатофункційних сенсорів магнітного поля та деформації на основі ниткоподібних кристалів кремнію, модифікованих домішками бору та нікелю.

Новизну практичних розробок захищено патентом України.

Виготовлені прилади використовують для наукових досліджень при виконанні держбюджетної тематики лабораторії сенсорної електроніки

кафедри, а також у навчальному процесі кафедри напівпровідникової електроніки Національного університету „Львівська політехніка”.

**Особистий внесок здобувача в отриманні наукових результатів.** У зазначених роботах здобувачу належить: теоретичне моделювання спінової поляризації суперкомірок на основі кремнію та визначення магнітного моменту системи [120,121,122], дослідження магнетоопору та електропровідності ниткоподібних кристалів кремнію, в т.ч. під впливом деформації [144], дослідження магнітних властивостей ниткоподібних кристалів [152], розроблення чутливих елементів сенсорів магнітного поля [168], розроблення чутливих елементів сенсора деформації [144], розроблення сенсорів теплових величин [159], розроблення багатофункційних сенсорів [144,168].

В перелічених роботах разом зі співавторами проведено постановку спільних завдань дослідження, інтерпретацію результатів експериментів, аналіз ефектів та особливостей і публікацію матеріалів в друк.

**Апробація основних результатів досліджень.** Основні результати досліджень, що представлено у дисертації, висвітлено на таких наукових конференціях: Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали: матеріали VIII Міжнар. наук. конф., Луцьк, Україна (2016); Актуальні проблеми фундаментальних наук: матеріали II Міжнар. наук. конф. – Луцьк, Україна (2017); XVth International Conference on Perspective Technologies and Methods in MEMS Design (MEMSTECH) (2019); International research and practice conference: “Nanotechnology and nanomaterials” (2018, 2019, 2020, 2021); на щорічних (2019, 2020) наукових конференціях викладацького складу Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету „Львівська політехніка” з проблем електроніки, Львів.

**Публікації.** Результати дисертації опубліковано у 11 наукових працях, з яких у статтях провідних наукових журналах України та за кордоном – 5 (1 стаття у виданнях науково-метричної бази даних Scopus/WoS, яка опублікована в журналі з імпаکت-фактором, що входять до ISI Master Journal List 1-го квартилю, 3 статті у закордонних журналах науково-метричної бази даних Scopus/WoS та 1 стаття у фаховому журналі України, що індексується НМБД



Scopus/WoS), 5 публікацій у матеріалах конференцій (1 з яких входить до видань, що індексовані науково-метричною базою даних Scopus), 1 патент України.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація містить вступ, чотири розділи, висновки, список використаних джерел, що налічує 170 бібліографічних найменувань. Роботу викладено на 160 сторінках, що містить 86 рисунків та 7 таблиць.

## **РОЗДІЛ 1. СТАН ПРОБЛЕМИ ЩОДО РОЗРОБЛЕННЯ ПРИСТРОЇВ МАГНІТОЕЛЕКТРОНІКИ НА ОСНОВІ НАПІВМЕТАЛІВ ТА НАПІВПРОВІДНИКІВ.**

### **1.1. Елементи функціональної магнітоелектроніки на основі напівпровідникових гетероструктур зі спіновими ефектами**

Швидкий розвиток спінтроніки за останній час окреслюється низкою переваг гальваномагнітних приладів, а саме: електрична розв'язка вхідних і вихідних каскадів, моніторинг індукції магнітної поля з високою роздільною здатністю, виготовлення механічних комутаторів, які «не іскрять» у радіоелектричних схемах, безконтактного вимірювання електричних струмів. Вагомою перевагою пристроїв спінтроніки є надвисока швидкодія, що реалізується за рахунок того, що немає необхідності переміщувати в просторі заряд та зв'язану з ним масу. Для переключення стану достатньо перевернути спіні в протилежному напрямку [1-4].

Особливу значимість для спінтроніки становлять сучасні квантово-розмірні нанотехнології, які дозволяють втілити на практиці нові досягнення в галузі нанофізики [2-4].

До вагомих досягнень нанотехнологій відноситься гігантський магнітоопір – нанорозмірний ефект у матеріалах магнітоелектроніки, зумовлений різними положеннями спіну в електрона. Цей ефект проявляється, наприклад, за дії зовнішнього магнітного поля у значному збільшенні провідності матеріалу, який містить нанорозмірні плівки магнітних і немагнітних напівпровідників (або металів), що по чергово розташовані. У випадку, якщо вектори намагніченості ферромагнітних шарів однонапрямлені, електричний опір буде мінімальним, і, відповідно, буде протікати найбільший струм; у разі протилежної спрямованості спінів електронів значення струму буде мінімальним [4-5]. Ще один ефект, а саме тунельний магнітоопір - відповідає потоку електронів, що створюється шляхом їх тунелювання крізь тонкий шар ізолятора, що відділяє

феромагнітні плівки, або завдяки трансферу магнітного моменту, при цьому протікання струму поляризованих носіїв заряду забезпечує контроль вектора намагніченості феромагнітних електродів приладу.

### 1.1.1. Магніторезистивна оперативна пам'ять (MRAM)

Створення перших мікросхем MRAM-пам'яті стало можливим завдяки ефекту гігантського магнетоопору (рис. 1.1), в основі якого лежить квантовий ефект в гетероструктурах, які містять плівки з магнітних та немагнітних матеріалів. Ефект полягає в значній зміні електричного опору таких структур за зміни взаємного напрямку намагніченостей сусідніх магнітних плівок. Керування напрямом намагніченості реалізовується, наприклад, за допомогою зовнішнього магнітного поля. Особливості зміни магнетоопору базуються на основі розсіяння електронів, в залежності від напрямку спіна. Для порівняння зі зростанням обсягу виробництва RAM - пам'яті, MRAM пам'ять доволі слабо втілена у промислове виробництво. Однак, такий тип мікросхем може невдовзі замінити всі типи модулів пам'яті, і стати, зрештою, «універсальною» пам'яттю [6].



Рис. 1.1. Електронний модуль MRAM, що виготовлений Freescale Semiconductor.

На відміну від іншої номенклатури запам'ятовуючих пристроїв (RAM), в магніторезистивній пам'яті інформація зберігається у магнітних секціях мікросхем. Структура електронного модуля сформована за принципом сітки, у вузлах якої розташовуються «відділені комірки» пам'яті з керуючими

транзисторами. Ці секції модуля сформовані із двох феромагнітних шарів, що відділені тонкою діелектричною плівкою. Нижня феромагнітна плівка гетероструктури постійно намагнічена в одному напрямі, в порівнянні з намагніченості верхнього (сенсорного) шару, напрямок якого можна змінити за дії індукції прикладеного зовнішнього магнітного поля (рис 1.2).

Так само як для ефекту гігантського магнетопору, електрони тунелюють, протікаючи при цьому з одного феромагнітного шару гетероструктури в інший, за умови, що спіни електронів односпрямовані. У випадку, якщо спіни електронів феромагнітних шарів протилежно спрямовані, тоді значно знижується імовірність тунелювання, а, відтак, і знижується протікання струму через гетероструктуру, тобто значно зростає її опір. Для цього випадку реалізації ефекту гігантського магнетопору використовуються м'які та тверді феромагнетики. Стан намагніченості зберігається до нового перемикування. Такий процес магнітного переходу відображає запис, або зчитування одного біта інформації.

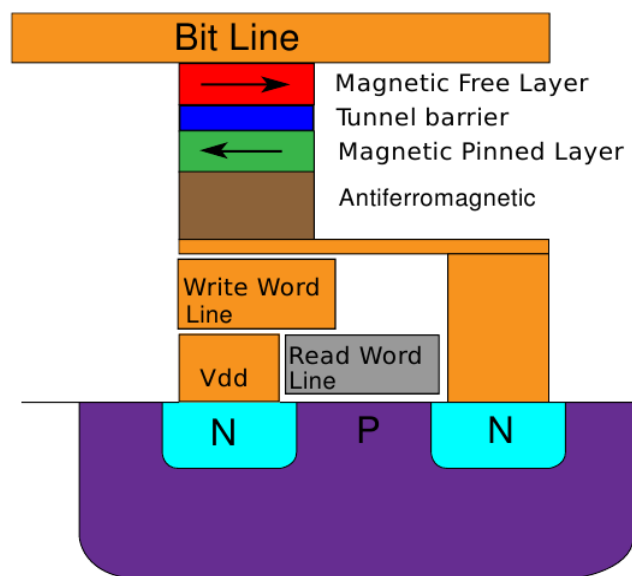


Рис. 1.2. Схематичне зображення структури електронного модуля комірки MRAM

Володіючи такими унікальними властивостями, електронні модулі MRAM знайшли застосування в найрізноманітніших сферах промисловості

(табл. 1.1). Цей факт простоти керування намагніченістю прошарків гетероструктур аргументується числена кількість досліджень, що охоплюють розроблення нових пристроїв та вдосконалення існуючих [7-13].

Таблиця 1.1

## Області використання MRAM-пам'яті

Області застосування	Переваги
Сховища - RAID (в т.ч. хмарні) електронних даних	Енергонезалежна MRAM залишається неушкодженою під час перепадів електроживлення
Інфо- комунікаційні системи	Ключові системні параметри, інформаційні пакети тощо будуть неушкодженими ( зникає необхідність резервного копіювання інформації)
Транспортні, оборонні авіаційні бази даних	Висока надійність збереження інформації під час експлуатації в екстремальних умовах
Промислова інфо-комунікація, smart -керування зовнішніми електропристроями	Динамічна зміна координат по багатьох осях для систем керування, наприклад, електродвигунами

### 1.1.2. Елементи твердотільної магнітоелектроніки на основі спінових явищ.

Одним зі розроблених приладів є спіновий польовий транзистор (SpinFET). Схематичне зображення пристрою представлено на рис. 1.3 і відповідає триелектродному приладу, що аналогічний польовому транзистору. Так само, як і в польовому транзисторі, вузький канал знаходиться між витоком і стоком. Зверху, над каналом, розміщено третій електрод – затвор. В таких приладах витік і стік – шар феромагнетика, що намагнічений в одному напрямі (вертикальні стрілки), а канал – напівпровідник з двовимірним електронним газом. Щляхом підбору напруги

на затворі, можна керувати зміною орієнтації спінів електронів, коли вони пересуваються каналом [14]. Під час розташування в позиції «протилежних» спінів, електрони «відбиваються» від краю стоку. У цьому випадку транзистор має високий опір. Отже, опір спінового польового транзистора може керуватися електричним полем затвору.

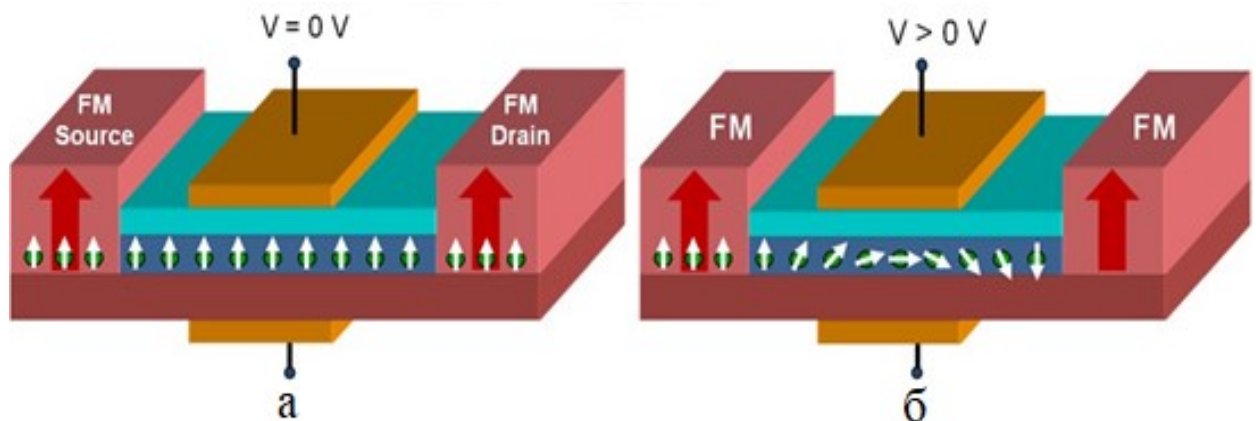


Рис. 1.3. Схематичне зображення структури спінового польового транзистора: (а) - стан значної провідності, (б) – високоомний стан.

Іншим прикладом є магнітодіод, що містить р-п перехід та непрямої контакт (омічний або антизапірний, рис.1.4), між якими присутня ділянка високоомного напівпровідника. На відміну від звичайних напівпровідникових діодів, магнітодіод виготовляється з високоомного напівпровідника, який володіє електропровідністю близькою до власної, а довжина бази  $d$  ( $d$  – довжина бази, рис.1.4(а)) в кілька разів більше довжини дифузійного переміщення носіїв заряду, в той час, як в звичайних діодах за лінійні розміри бази менші за довжину дифузійного переміщення носіїв заряду. У «довгих» діодах, під час проходження електричного струму, домінуючими стають процеси, які залежать від рекомбінаційних процесів, а також руху нерівноважних носіїв заряду в базі та на поверхні [15,16].

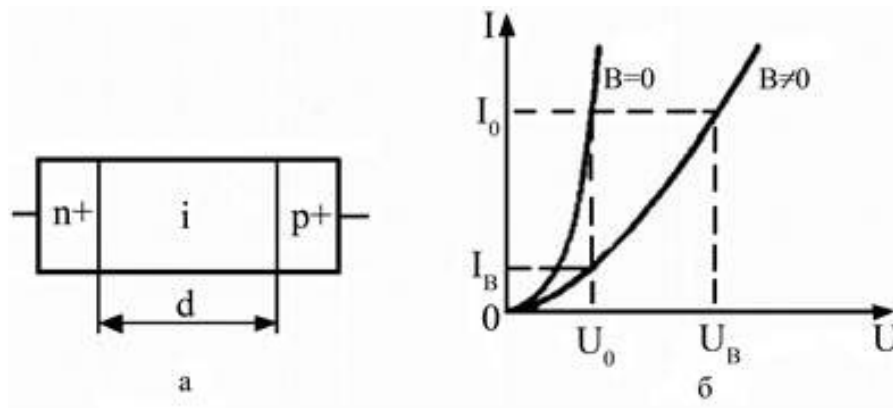


Рис. 1.4. Конструкція магніодіода (а) та його вольт-амперна характеристика (б).

Магніодіоди використовуються: у безконтактних кніпках і клавішах для введення інформації; сенсори визначення розташування предметів, що перебувають у русі; зчитування магнітного запису інформації; вимірювання і контролю неелектричних величин.

### 1.1.3. Сенсори магнітного поля на спінових клапанах

Використовуючи магніторезистивний ефект було створено сенсори індукції магнітного поля різного призначення [17,18] (рис. 1.5).



Рис. 1.5. Сенсор індукції магнітного поля SG747

Основним елементом таких пристроїв є сенсорний шар. Намагніченість цієї плівки змінюється в залежності від напрямку зовнішнього магнітного поля. Цей шар створюють поєднанням Ni з Fe, або із кобальтових сплавів.

Антиферомагнітна плівка виготовлюється з шарів Fe-Mn, або Ni-Mn. Напрямок намагніченості в цій плівці контролюється пінінговим (фіксує) прошарком із магнітотвердого матеріалу. Сенсору притаманна асиметрична петля гістерезиса, що пов'язано із наявністю магнітотвердого прошарку, який зафіксує напрямок намагніченості для всього інтервалу магнітного поля. Це притаманно анізотропним сенсорам [19- 21].

Магніторезистивним сенсорам притаманна висока чутливість, тим самим відкриваючи можливість вимірювати надмалі зміни магнітних полів. Принцип роботи магніторезистивних сенсорів базується на визначенні напрямку намагніченості магнітних доменів всередині феромагнітного прошарку під дією магнітного поля (рис. 1.6). В залежності від кута між вектором намагніченості та напрямком протікання струму можна детектувати електропровідність чутливої (сенсорної) плівки. Для кута в  $90^\circ$  провідність максимальна, в цей же час для кута в  $0^\circ$  провідність є мінімальною.

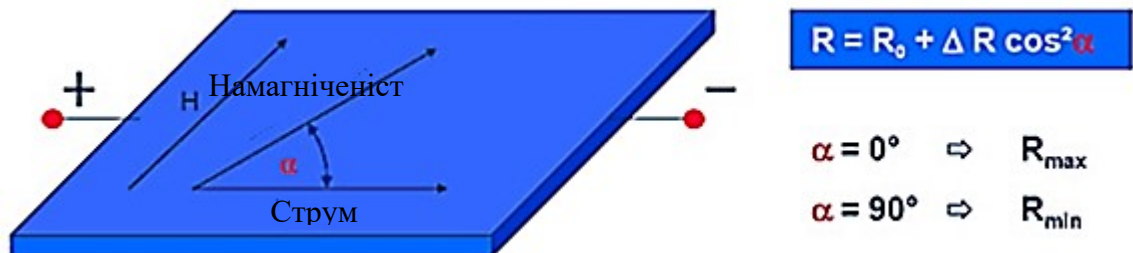


Рис. 1.6. Схематичне представлення моделі роботи магніторезистивного сенсора.

Необхідно зауважити, що конструкція сенсора може складатись з кількох мостових схем, формуючи, таким чином, двох- і трьохосьові сенсори.

## 1.2. Розроблення спінових пристроїв та чутливих елементів сучасної магнітоелектроніки на основі напівметалів

Сплави Гейслера інтенсивно досліджуються упродовж останніх років, оскільки це ідеальний кандидат для застосування в сучасній



магнітоелектроніці (спінтроніці) [22,23]. В цих матеріалах проявляються унікальні електронні властивості. Вони є металами для спіна вгору і напівпровідниками для електронів зі спіном вниз, тому і називаються напівметалевими феромагнетиками. Такі матеріали характеризуються високою спіноюю поляризацією та високою температурою Кюрі. В праці [24] для кристала  $\text{CoFeMnSi}$  температура Кюрі, визначена експериментально, становила  $T_C=623$  К.

З розвитком комплементарної структури метал-оксид-напівпровідник (К-МОН) та мікроелектромеханічних систем (МЕМС) сплави Гейслера у вигляді багат шарових структур знайшли широке використання у різноманітних пристроях, зокрема у сенсорах магнітного поля, що застосовувались, починаючи від виявлення магнітного поля Землі до визначення нахилу площини, тощо [25,26]. Сучасні сенсори магнітостійкості, представлені Холівськими давачами, приладами на основі ефекту гігантського магніторезистивного ефекту, магнітностійкими транзисторами тощо [27,28].

За рахунок унікальних ефектів, які спостерігаються за понижених температур, сенсор магнітного поля, який працює в інтервалі низьких температур може мити вищу чутливість, в порівнянні з сенсорами, що працюють за кліматичних умов. Так, використання системи магнітних сенсорів при 77 К може виявити магнітні поля нижче 1 мТ і може працювати з низьким енергоспоживанням (до мкВт) [29, 30].

Прикладання зовнішнього магнітного поля впливає на потік носіїв заряду (наприклад, електронів), які рухаються вздовж квазіпрямої траєкторії, що призводить до зміни напрямку (рис.1.7) [31]. Розрахунок впливу магнітного поля у цьому випадку розраховується різницею значень струму  $I_{DS1}-I_{DS2}$ .

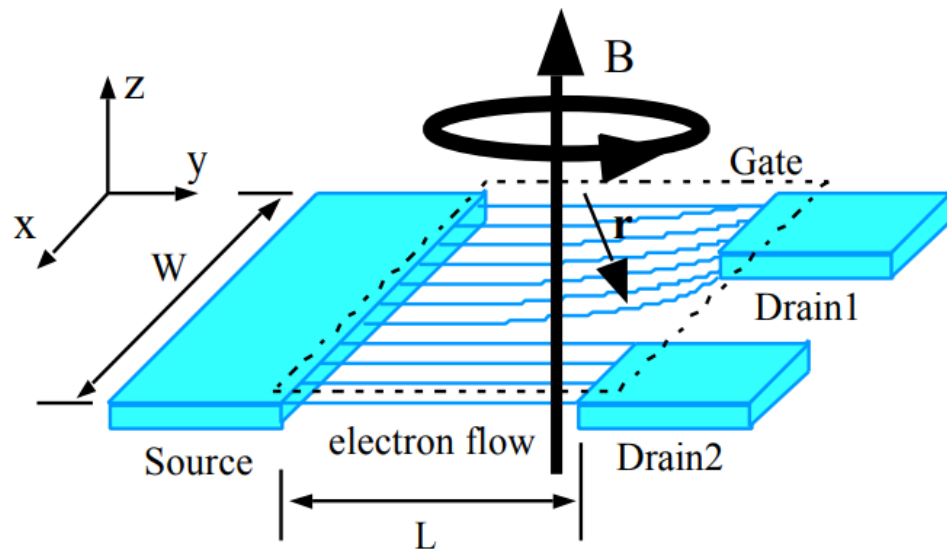


Рис. 1.7. Відхилення електронів під впливом магнітного поля.  $W$  та  $L$  - ширина та довжина шару інверсії МДН-транзистора, відповідно.

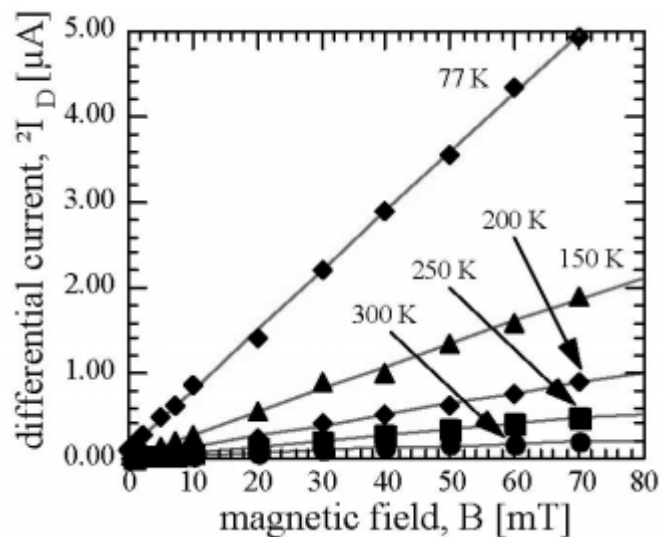


Рис. 1.8. Вимірювання залежності значення диференційного струму  $\Delta I_D$  від магнітного поля для різних температур. ( $W/L = 100\text{мкм} / 400\text{мкм}$ ).

Відповідно до рис. 1.8 можна спостерігати збільшення магнітної чутливості за зниження температури. Магнітна чутливість збільшується в 5.1 раз при охолодженні від кімнатної температури до 77 K, що і призводить до переходу мінімального інтервалу вимірювання  $B_{\min}$  в мікроТесла (мкТ).

З метою перевірки припущення про залежність рухливості носіїв заряду та магнітною чутливістю, було розраховано теоретичні значення

рухливості носіїв заряду та магнітної чутливості, а також їх експериментальні значення (рис. 1.9).

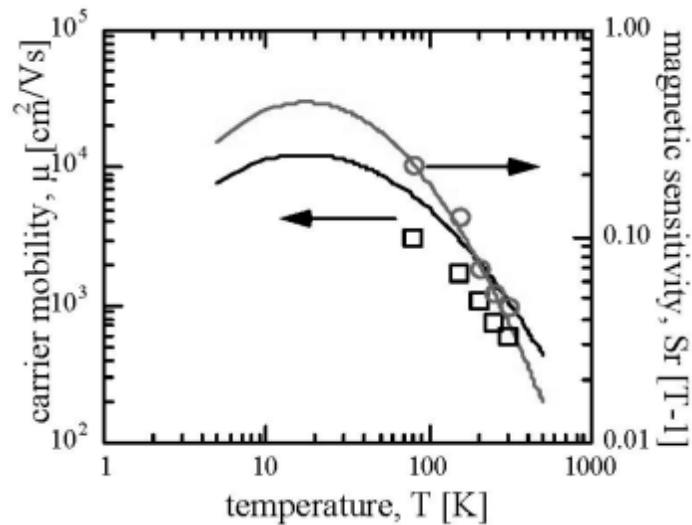


Рис. 1.9. Теоретично розраховані (лінії) в порівнянні з проведеним експериментом (символи) значень рухливості носіїв заряду (квадрати) та магнітної чутливості  $S$  (кола).

Варто зауважити низькотемпературний пік значення рухливості носіїв заряду, що співпадає з екстремумом магнітної чутливості, а також зниження рухливості носіїв заряду за нижчих значень температури (від 20 К). Спостережувані залежності дозволяють визначити максимальне теоретичне значення чутливості магнітного поля при використанні МДН-транзисторів на основі кремнію, а також відзначити зниження магнітної чутливості при температурі нижче 20 К, що може бути пов'язано з виморожуванням носіїв заряду та впливом інших механізмів провідності, що присутні за температур рідкого гелію.

З розвитком нано- тонкоплівкових технологій, коли розмір зерна та товщина плівок менше 100 нм, зміна мікроструктури тонких плівок призведе до зміни характеристик транспорту носіїв. Останнім часом характеристики наноматеріалів на основі кремнію, таких як нанополісилікон та нанокристали Si:H потрапили під пильну увагу дослідників. Багато досліджень зосереджені на визначенні рухливості носіїв заряду та п'єзорезистивних характеристик [32- 35].

### **1.3. Мікроелектронні сенсори магнітоелектроніки на основі ниткоподібних напівпровідникових кристалів**

Розвиток «критичної» мікроелектроніки висуває жорсткі умови до матеріалів, а також пристроїв, працездатність яких обмежується екстремальними умовами експлуатації. В цьому випадку виробництво нанорозмірних матеріалів зконцентроване на виготовленні матеріалів, яким притаманні унікальні електричні, механічні, оптичні та магнітні характеристики. Ниткоподібним кристалам властива висока однорідність та досконалість структури і поверхні [36]. Однією з основних переваг магніторезистивних сенсорів на основі ниткоподібних кристалів є широкий інтервал робочих температур [37].

Використання розплавів-сполук, а саме, магнітних матеріалів для розширення функціональних можливостей кристалів має ряд переваг, які пов'язані з додатковою можливістю модифікування одного елемента іншим, а, відтак, і розширення сфери застосування першого. Нанесення відокремлених магнітних шарів є альтернативним способом отримання кардинальної зміни властивостей зразків. Одним із прикладів таких елементів є використання багатошарових магнітних ниткоподібних кристалів (БМНК) [38,39].

Магнітні ниткоподібні кристали з аморфною мікроструктурою [40] та використанням склопокриття є привабливими матеріалами у багатьох технологічних аспектах [40,41]. Такі елементи, що володіють великою позитивною магнітострикцією, демонструють бістабільну поведінку з реверсивним намагніченням через одиничний гігантський стрибок Баркгаузена, що виникає при поширенні однодоменної стінки [42]. Крім того, вони демонструють природний феромагнітний резонанс на мікрохвильових частотах. У свою чергу, НК з нульовою магнітострикцією показують гігантський магнітоімпедансний ефект. Ці два явища, магнітна бістабільність і гігантський магнітоімпеданс використовуються для розроблення приладів та пристроїв [38, 43-44]. Поєднання різноманітних технологій виготовлення

дозволило розробити багатошарові магнітні ниткоподібні кристали, що складаються із: аморфного магнітного ядра з високотермостабільним покриттям; проміжного шару, що складається з осадженої металевої (переважно благородних металів) мікро- або нанотрубки; зовнішнє металопокриття з магнітними властивостями та полікристалічною структурою, що складають двофазну БМНК [45]. Зокрема, доведено, що наявність зовнішнього шару викликає значні механічні напруження в аморфному ядрі кристала, що спричинює зміну його механічних та магнітних властивостей [46]. Магнітопружна поведінка БМНК відкриває нові можливості застосування в якості чутливого термодатчика швидкої дії [47].

Останнім часом були проведені технічні дослідження щодо термопружної (ТП) деформації в БМНК  $\text{Co}_{76}\text{Si}_{11}\text{B}_{13}$  зі склопокриттям  $\text{Co}_{90}\text{Ni}_{10}$ . При застосуванні постійного струму спостерігалось механічне згинання. Ця механічна деформація інтерпретована як наслідок теплового розширення під час нагрівання [48]. Вимірювальна система з БМНК виглядала наступним чином (рис 1.10).

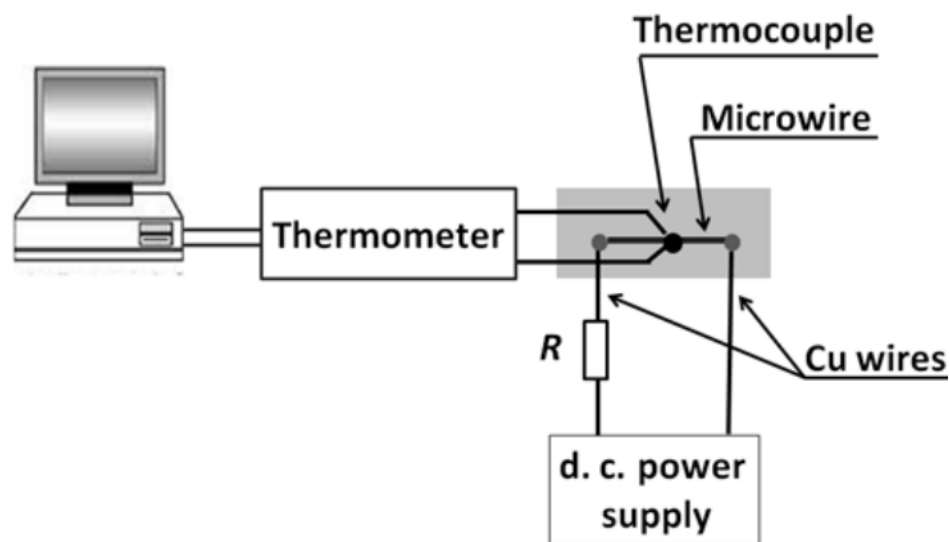


Рис. 1.10. Схематичне зображення вимірювальної системи на основі БМНК.  
(Залежність часової складової від температури оброблялась ПК).

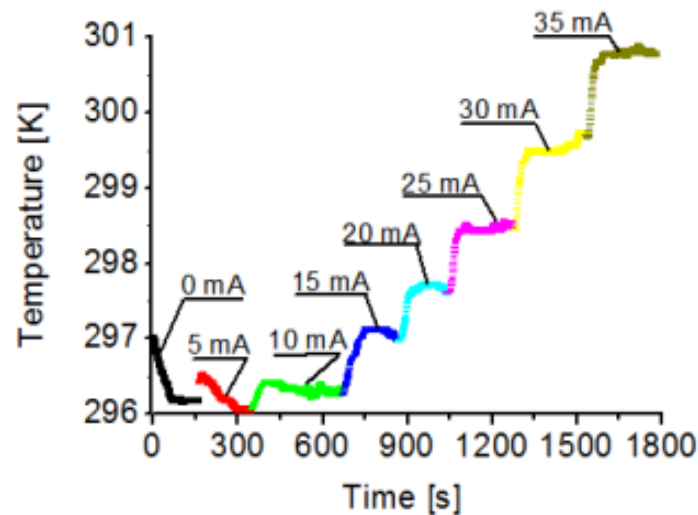


Рис. 1.11. Температурна залежність часу реакції БМНК під час вимірювань на постійному струмі.

Недоліком даної розробки при вимірюванні температури залишатиметься інерційність вимірів, а саме необхідність деякого часу реакції для опрацювання сигналу системою (рис. 1.11). Наведені експериментальні результати підтверджують теоретичні розрахунки температури перехідного та стаціонарного станів, запропоновані Кіріаком та Астефаноаеі [49]. Відносно висока температурна стабільність була досягнута при струмах, що перевищують 10 мА. Зниження температури за постійного струму при значеннях 0 мА, 5 мА та 10 мА інтерпретуються як тепловий обмін між БМНК, термопарою та навколишнім середовищем, оскільки площа теплового контакту між мікропроводом і термопарою є невеликою.

Приклад дослідження структур БМНК з склопокриттям, як чутливого елемента сенсора деформації добре описано у роботі [50]. В цій роботі було проведено дослідження залежності повного опору від прикладеної деформації для сплаву  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Cr}_3\text{Si}_{11}\text{B}_{14}$

Іншим напрямком використання ниткоподібних кристалів у спітроніці приведено в роботах [51-56] на приладі ZnO. З моменту виявлення ефекту гігантського магнітоопору (GMR) в магнітних / немагнітних металевих гетероструктурах [51, 52] дослідники зосередили свою увагу на пошуках шляхів модифікації електрофізичних характеристик матеріалів для

застосування в приладах спінтроніки та сенсорних пристроях, таких як високопродуктивні головки для зчитування, енергонезалежні пристрої пам'яті та інші сучасні запам'ятовуючі пристрої [53]. Окрім того, у дослідженні характеристик напівпровідникових матеріалів, що розбавлені магнетиками, відкрило нові шляхи способи керуванням гігантським магнітоопором в пристроях [54-56]. Прогнозування феромагнетизму при кімнатній температурі в кристалах ZnO, легованих іонами перехідного металу [57], відкриває можливість для розширення сфери використання в області спінтроніки на основі напівпровідникових оксидів. Більше того саме через широку доступність та низьку собівартість кристалів ZnO ниткоподібні кристали на основі цього матеріалу є перспективним кандидатом для використання у магнітоелектроніці за екстремальних умов. Використовуються різні підходи для індукування ГМО в матеріалу на основі ZnO, наприклад, легування легких тонких плівок ZnO [58-60], магнітних / немагнітних напівпровідникових тонкоплівкових гетероструктур [61], а також створення магнітні тунельні переходи між Co і ZnO: Co [62]. Всі підходи показали високе значення магнітоопору, але тільки при низьких температурах (нижче 50 K). Слід зазначити, що після появи перших результатів досліджень було висловлено безліч сумнівів стосовно однорідності зразків на основі ZnO, а також про природу магнетизму. Проте, останнім часом, стало можливим формування магнітного порядку шляхом введення невеликої кількості дефектів до кристалічної решітки (наприклад, вакансій Zn) в ZnO, що успішно показано в різних роботах [58-62] та різними підходами до перевірки експериментальних даних, наприклад, рентгеномагнітним круговим дихроїзмом (XMCD) [63]. Цей тип магнетизму, що називається дефект-індукованим магнетизмом (ДІМ), був виявлений в ряді інших оксидних та неооксидних матеріалів [64-66]. Представлення структури на базі оксиду цинку для застосування в області спінтроніки є важливим поштовхом для досліджень напівпровідникових матеріалів для створення дешевих чутливих елементів у сучасній електроніці.

Так, було спостережено ГМО у структурі мікрокристала ZnO, легованого Li, при кімнатній температурі, у якому ДІМ досягнуто методом імплантації протонів з низькою енергією [67, 68]. Виникнення змінних магнітних / немагнітних областей відбувається приблизно у приповерхневому 10 нм прошарку ниткоподібного кристала за довжини кристала від 100 мкм до 300 мкм та діаметру від 0.5 мкм до 2 мкм [69,70]. На рис 1.12 показано схематичне розташування магнітних смуг на поверхні ZnO: Li.

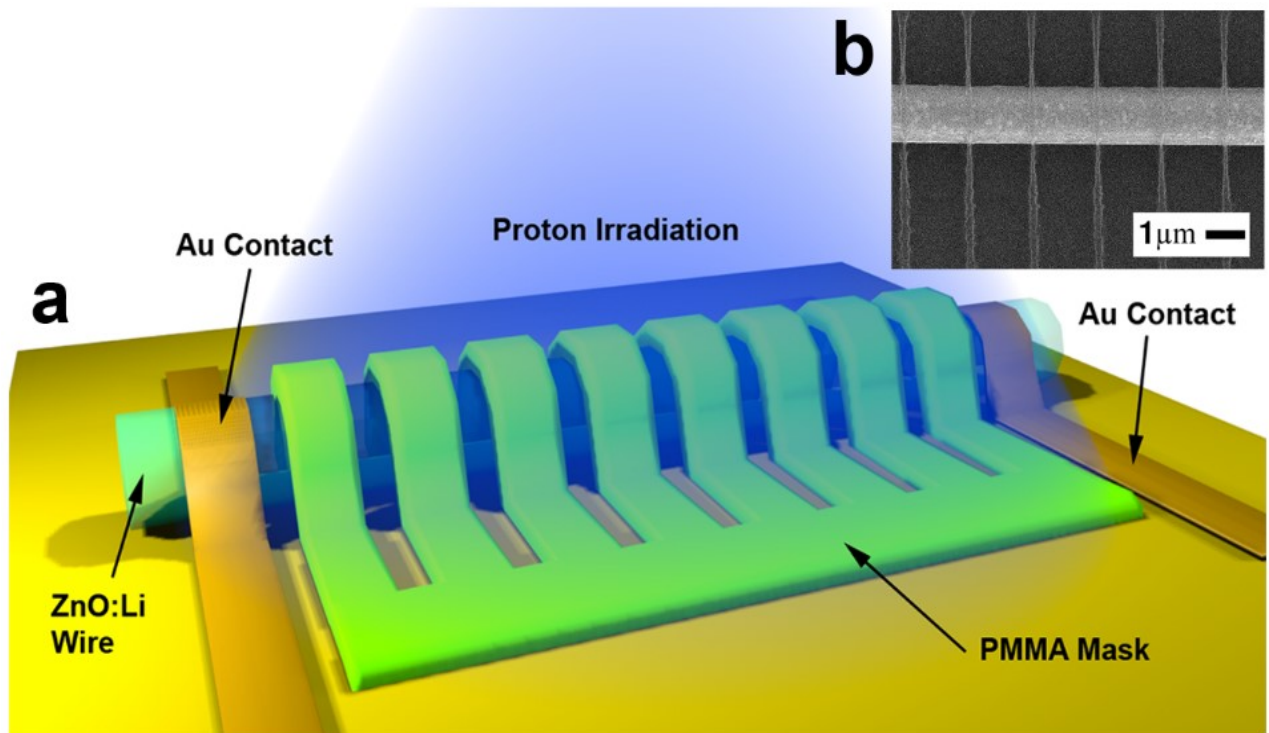


Рис. 1.12. Схематичне нанесення модифікуючого шару на ZnO: Li та золотих (Au) контактів методом електронної літографії: (а) – схематичне рішення; (б) – експериментальний приклад сформованої структури.

Вибір маски (її вигляд), базується на використанні додаткових потенціальних контактів для підвищення поляризаційних ефектів за прикладення різниці потенціалів. Також використання окремих контактів для кожної зони намагніченості дає можливість додаткового керування поширенням носіїв заряду вздовж кристала. Ширина ділянок магнітної смуги  $w$  розраховується відносно параметру товщини кристала, який також впливає



на необхідну глибину залягання магнітного шару. Результати дослідження магнітоопору такої структури показано на рис. 1.13.

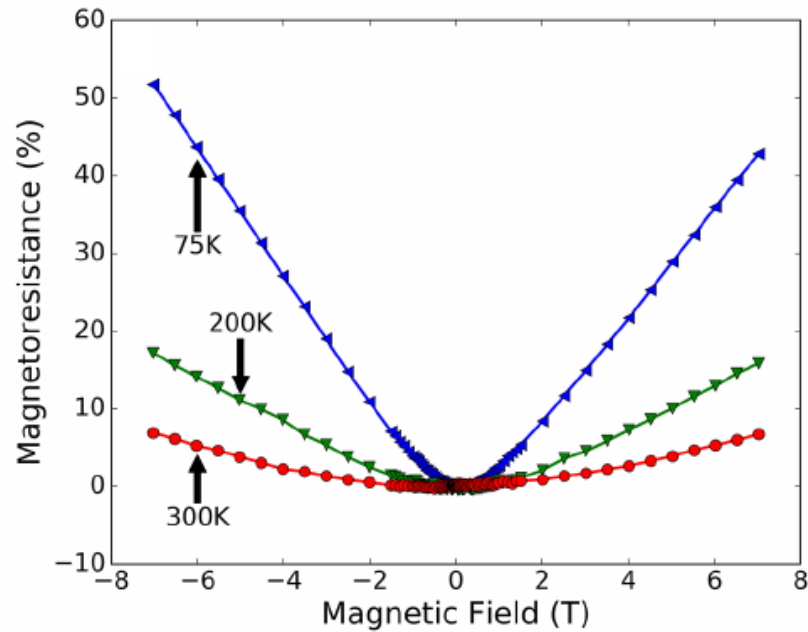


Рис. 1.13. Зміна магнітоопору, як функція від прикладеного зовнішнього магнітного поля для різних значень температур за прикладення напруги 1 В.

В той же час на рис. 1.14 зображено дослідження температурної залежності магнітоопору за температур від 5 до 300 К, коли напруга зміщення становить 1 В та прикладено магнітне поле 7 Тл.

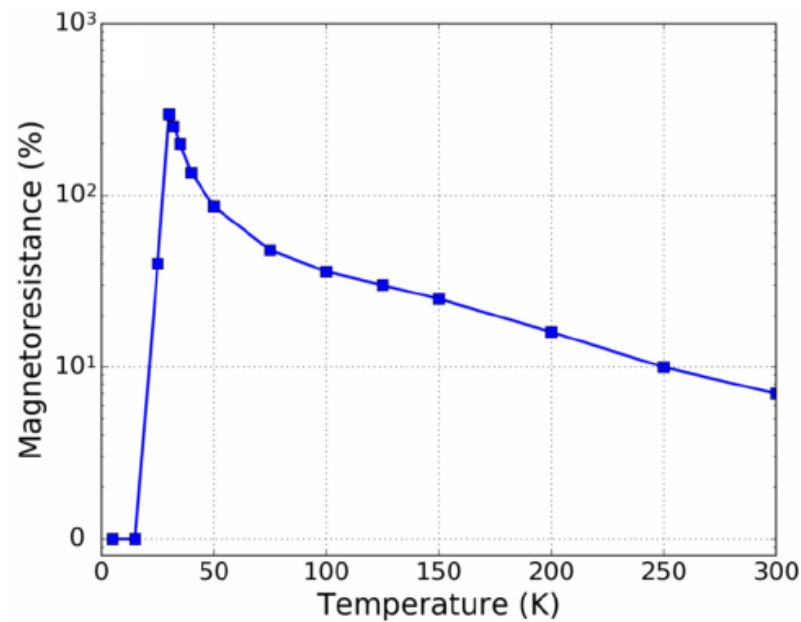


Рис. 1.14. Температурна залежність магнітоопору за прикладеного зовнішнього магнітного поля 7 Тл та напруги 1 В.

Результати магнітоопору свідчать про приріст значення магнітоопору до 300 % за температури в околі 30 К. Значення магнітоопору вище температури 50 К знижується експоненціально, а нижче 30 К до 10 К магнітоопір падає до нуля. Такий характер зміни є незвичним і може бути пов'язаний з впливом феромагнітної обмінної взаємодії.

Як повідомлялося раніше, утворення вакансій Zn ( $V_{Zn}$ ) під час імплантації протонів відповідає за магнітний порядок у ниткоподібних кристалах ZnO: Li [70]. Формування такого магнітного порядку пов'язане з густиною  $V_{Zn}$  та їх стабілізацією домішками літію. Як було досліджено раніше, необхідна певна концентрація домішки для виникнення магнітного впорядкування [71]. Попередні експерименти з ZnO показали, що концентрація  $10^{17}$  см<sup>-3</sup> імпантованих протонів забезпечує магнітний порядок, а дози  $10^{15}$ – $10^{16}$  см<sup>-3</sup> не є достатніми.

Таким чином створення елементів на основі НК із забезпеченими пролегованими смугами (рис. 1.15) дозволяє використовувати спінові залежності структури.

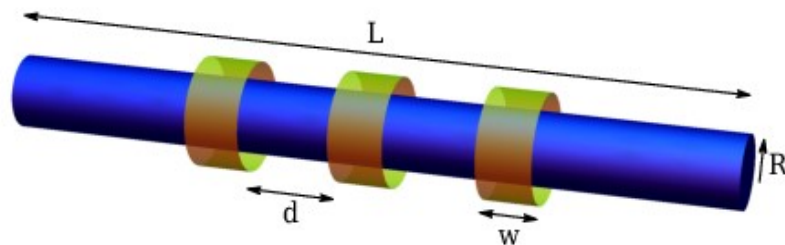


Рис. 1.15. Схематичне розташування магнітних зон (світлі кільця) вздовж ниткоподібного кристала.

Було визначено, що розміщення невеликих металевих зон для намагнічення вздовж кристалу з довжиною  $L$  може бути альтернативним рішенням для нанесення великої кількості магнітного матеріалу на кінці кристалу. Так, використання металевих покриттів шириною  $w$ , що знаходяться на відстані  $d$  одне від одного, може забезпечити аналогічний ефект впливу

магнітних шарів на транспорт носіїв у кристалі за поляризації магнітних ділянок для кристала з товщиною  $R$ .

#### **1.4. Висновки та постановка задач дослідження**

1. За результатами дослідження сучасного стану проблеми щодо розроблення, створення та виготовлення приладів магнітоелектроніки на базі напівпровідників та напівметалів, можна стверджувати, що це актуальний та перспективний напрямок розвитку спінтроники, оскільки в основі виготовлення сучасних гальваномагнітних пристроїв лежать багат шарові гетероструктури із почергово нанесених магнітних та немагнітних плівок, що формуються в рамках технологічних прийомів та методів сучасної мікросистемної техніки. Своєю чергою, прилади на основі розбавлених магнетиками ниткоподібних напівпровідникових кристалів (DMS), завдяки природно утвореній гетероструктурі, відкриють можливості виготовлення надшвидких, мініатюрних, технологічно сумісних елементів сенсорної техніки.

Наведено огляд сучасних напівпровідникових приладів магнітоелектроніки. Визначено, що унікальні поєднання геометричних розмірів, морфології і фізичних властивостей дозволяє застосувати мікрочастини кремнію р-типу провідності для створення на їх основі напівпровідникових приладів, які б були дієздатні в складних умовах експлуатації.

Показано, що магнітна реакція матеріалу пристроїв визначає не тільки можливість застосування кристалів в сенсорах різноманітних фізичних величин при впливі зовнішнього магнітного поля. Натомість дослідження магнітної сприйнятливості, або магнітострикції, як властивостей матеріалу, відкривають шлях до поглибленого вивчення магнетоопору, електропровідності зразків, їх поведінку за впливу різних зовнішніх чинників, природу та зв'язки між цими ефектами тощо.

Аналізуючи проблеми створення мікроелектронних сенсорів показано,

що підвищення якості виробів магнітоелектроніки та ефективності їх виробництва уможлиблюється за рахунок інтегрованого підходу, передумовою якого є використання різних матеріалів, структур, нових ідей і конкурентоздатних методів та основ конструювання функціональних сенсорів, а відтак, провадження фундаментального дослідження, використання новітніх методів і технологічних основ виробництва.

Згідно вищенаведеного можна сформулювати такі основні *задачі дослідження*:

- теоретично оцінити та експериментально підтвердити входження та поведінку магнітної домішки у мікрочастинках та оптимізувати технологічні методи створення легованих ниткоподібних кристалів кремнію для створення чутливих елементів сенсорів;

- дослідити електропровідність, магнетоопір та намагніченість деформованих та недеформованих легованих мікрочастинків кремнію у широкому інтервалі температур (4.2–300 К) та магнітних полів (до 14 Тл) для створення напівпровідникових елементів магнітоелектроніки;

- розробити прилади сенсорної електроніки на основі легованих мікрочастинків кремнію, модифікованих магнітною домішкою, використовуючи результати експериментальних та теоретичних досліджень ниткоподібного кремнію, зокрема запропонувати конструкції чутливих елементів багатфункційних сенсорів.

## **РОЗДІЛ II. ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ СТВОРЕННЯ ЛЕГОВАНИХ МІКРОКРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ: МЕТОДИКА ТА ЗАСОБИ ДОСЛІДЖЕННЯ**

У главі представлено технологічні прийоми та засоби, за якими виготовляли ниткоподібні кристали Si з різною концентрацією легуючої домішки бору модифікованих домішкою нікелю. Наведено технологічні параметри процесу вирощування кристалів Si, концентрації легуючих домішок, методика і розрахунки створення напружених станів, оптимальні параметри для створення сенсорів теплових величин. Описано методики дослідження електропровідності, магнітоопору та магнітних властивостей мікрокристалів Si < B, Ni >, а також методику розрахунку їх повної енергії електронної структури системи.

### **2.1 Технологічні методи отримання ниткоподібних кристалів Si < B, Ni >**

#### **2.1.1 Створення ниткоподібних кристалів за механізмом «пара-рідина-кристал».**

На сьогоднішній день існує два принципи формування ниткоподібних кристалів, які принципово відрізняються одна від одної: методика росту «знизу вгору» та методика «згори вниз». Проблемою сьогодення є відсутність універсального єдиного рішення для усіх випадків створення ниткоподібних кристалів. Кожен підхід має свої переваги і на сьогодні є зрозумілим, що для ефективнішого використання напівпровідників обидва підходи є необхідними для створення НК від кількох ангстремів до сотень мікрметрів. Цінність обох методик можна описувати багатьма прикладами [72-74].

Підхід «згори вниз» полягає у зменшенні розмірів шляхом вибіркового травлення та різних методів імпринтінгу. Існує ще два загальних підходи до створення масиву ниткоподібних кристалів: перший – хімічні процеси утворення, такий як технології Ленгмюра-Блодгета [72], інший - літографічні процеси. З іншого боку, незважаючи на складнощі, які пов'язані з

використанням методики «згори вниз», при створенні НК з діаметром менше 10нм, використання таких технологій є набагато простішим при необхідності точкової інтеграції кристалів.

Принцип росту кристалів «знизу вгору» починається з скупчення окремих атомів та молекул і їх нагромадження до відповідних структур із заданими розмірами, відповідно до зовнішніх впливів (температури, тиску тощо). Найбільш поширеними є хімічне осадження пара-рідина-кристал (ПРК), процеси перетворення тверда речовина-рідка-тверда, ріст нанопор за шаблоном та різні гідротермічні методи [75].

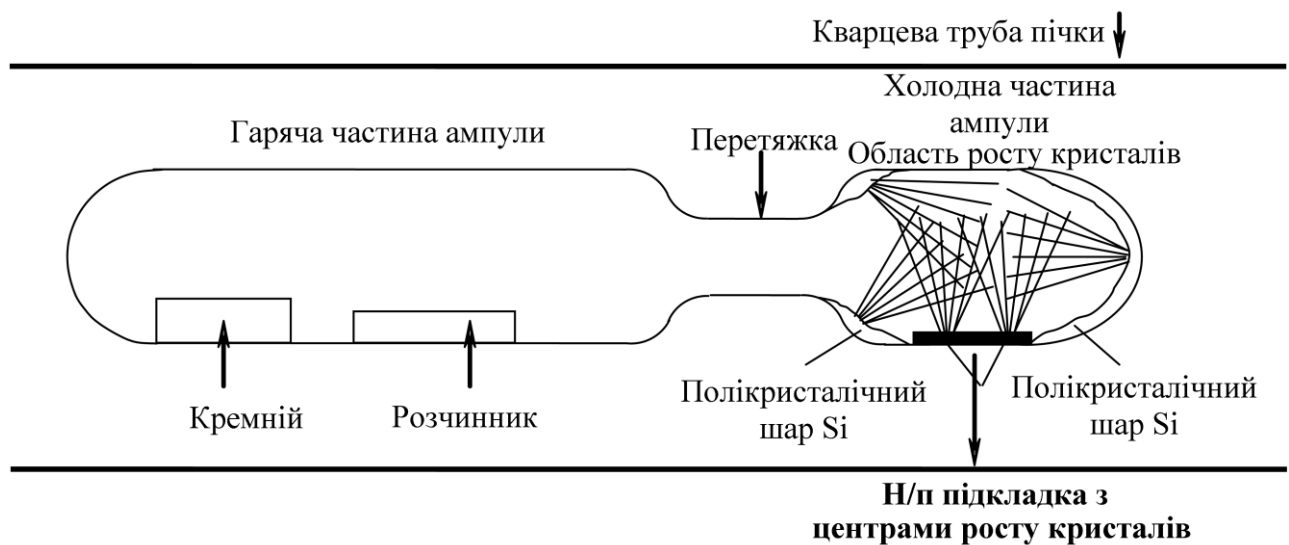


Рис. 2.1. Типова схема закритої (ампульної) системи вирощування ниткоподібних кристалів [73].

Вирощування НК методами як фізичного, так і хімічного осадження, можна здійснювати в закритій системі (запаяні ампули) (рис. 2.1) і в проточній (рис. 2.2) шляхом перенесення речовини за допомогою дифузії, конвекції, а також в газовому потоці. Перевагами ампульного методу, крім простоти і економічності, є можливість здійснення легування мікрокристалів безпосередньо у процесі росту, керування їх геометрією та електричними параметрами. Замкнута система дозволяє отримувати більш довгі НК [76-78]. Для вирощування НК Si найчастіше використовують реакцію відновлення з

галогенідів. Однією з найрозповсюдженіших є реакція відновлення тетрахлориду кремнію в атмосфері водню [73]–  $SiCl_{4(g)} + 2H_{2(g)} \leftrightarrow Si_{(g)} + 4HCl$ .

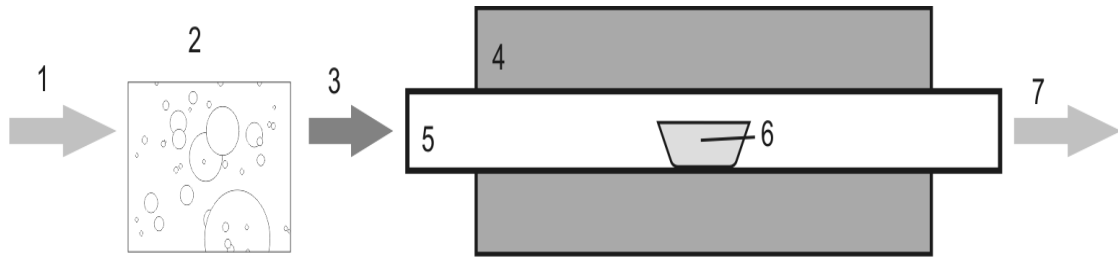


Рис. 2.2. Приклад проточної системи для вирощування нитковидних кристалів: 1 – речовина-розчинник; 2 – посудина зі сполукою речовини майбутнього НК; 3 – сполука речовини-розчинника і речовини вихідного матеріалу; 4 – піч; 5 – кварцова труба; 6 – підкладка або посудина; 7 – залишкові гази.

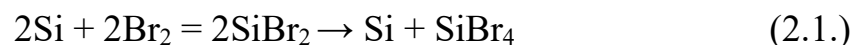
Ріст кристалів визначається температурою та мольним співвідношенням вихідних продуктів реакції [79], відзначається вплив матеріалу підкладки. Помітний вплив на кінетику росту НК мають домішки металу, зокрема міді, срібла, золота, платини. Виявилось, що краплі легкоплавкої евтектики, які вони утворюють з кремнієм чи германієм, є не тільки середовищем, що доставляє матеріал для побудови кристала, але й каталізатором хімічних процесів. Зрештою ці спостереження привели до концепції росту кристалів за механізмом пара–рідина–кристал (ПРК), запропонованої Вагнером та Еллісом [80]. Основні особливості процесу вирощування мікрокристалів Si за ПРК-механізмом відображені в роботах [81– 84].

Ниткоподібні кристали вирощували у закритій системі методом хімічних транспортних реакцій [85, 86]. Процес вирощування проводили у кварцовій ампулі (рис.2.1), що відділена звуженням на 2 зони: область випаровування та область росту. В область випаровування ампули поміщали, попередньо зважений кремній. В цю ж область завантажували у вигляді запаяних капілярів бром, що відіграє роль газу-носія, а також реагента для вихідного кремнію. Після герметизації ампули у вигляді капілярів розбивали методом зтрушування. За необхідності, в область росту завантажували кремнієву пластину з

напиленою плівкою золота, що відіграло роль каталізатора росту.

Для росту НК Si, тобто для перенесення кремнію у зону кристалізації, необхідно створити градієнт концентрації. Це досягалось за допомогою різниці температур між областю випаровування і областю росту. Найбільш ефективно і стабільне масоперенесення кремнію створюється за градієнта температур  $\Delta T=200$  °C і температури зони розчинення  $1200$ °C за сумарного тиску в системі  $P=0.1-1$  атм. [87]. Загальний тиск в системі за даного температурного поля задається концентрацією бромів. Із раніше проведених досліджень [86] встановлено, що найбільш придатні параметри процесу вирощування є наступні: температура зони випаровування –  $1200$ °C, за тиску в ампулі  $P = 1$  атм. необхідне завантаження бромів в ампулі  $2.1-2.5$  мг/см<sup>3</sup>.

В процесі загрузки ампули її відкачували за допомогою форвакуумного та дифузійного насосу до значень  $10^{-5}$  мм рт. ст. Вакуумна устава містить: форвакуумний насос ВН – 461М, а також дифузійний насос ЦВЛ – 1000. Після цього ампулу відпаювали у вакуумі і поміщали в електричну піч (СУОЛ-0.44/2). Для цієї стадії вирощування температура області випаровування становила близько  $930$  °C, а температура зони кристалізації близько  $585$  °C. Завдяки зворотній реакції кремній переноситься у “холодну” частину ампули і там осаджується на поверхню пластини [88,89].



Ріст ниткоподібних кристалів в системі кремній-бром відбувається за малих відхилень газової фази від рівноваги. Було оптимізовано технологічний режим [89], що забезпечує контрольований ріст НК кремнію р-типу із необхідною концентрацією домішки в діапазоні  $5 \times 10^{17}-10^{20}$  см<sup>-3</sup>, при цьому охолодження області кристалізації –  $100 \div 150$  °C/год, температура  $1200 \div 1250$  °C з іншого кінця ампули (зони розчинення) із вихідним кремнієм, легуючими домішками та бромом.

Ці параметри створюють сприятливі умови для входження легуючих домішок до кристала, що росте, за рахунок створення рівноважних термодинамічних умов росту для одночасної кристалізації кремнію і легуючих



домішок. Кількість НК кремнію в одній ампулі за таких умов її термообробки досягає декількох сотень штук, що набуває особливого значення при виготовленні, наприклад, напівпровідникових сенсорів деформації (тензорезисторів) у великих кількостях. Для досліджень відбирались НК кремнію таким чином, щоб критична концентрація для ПМД становить  $N_c=5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [82]. В таблиці 2.1 наведено основні параметри досліджуваних мікрокристалів кремнію.

Таблиця 2.1.

## Основні характеристики НК Si

Кон – ція бора, $\text{см}^{-3}$	$\rho_{300K}$ , Ом $\times$ см	$R_{77K}/R_{300K}$	Відношення до ПМД	d= 60–100 мкм
$1 \times 10^{19}$	0,0055– 0,006	0,870	Область металевої провідності	
$5.5 \times 10^{18}$	0,095– 0,012	1,376	В околі ПМД з металевого боку	
$3 \times 10^{18}$	0,014– 0,0145	2,865	В околі ПМД з діелектричного боку	
$8 \times 10^{17}$	0,020– 0,025	4,015	Діелектрична область	

На основі отриманих експериментальних результатів можна констатувати, що існує певний діаметр НК Si –  $d=1$  мкм, нижче якого спостерігаються відмінності від властивостей масивного кристала, пов'язані з впливом поверхні [90]. Це проявляється, зокрема, у зменшенні сталої решітки та зміні оптичних характеристик НК Si [91] за умови зменшення їх розмірів від 1 до 0.1 мкм. Такі ефекти називають мезоскопічними, проте існує ще менший критичний розмір мікрокристалів, за якого проявлятимуться мікроскопічні, або квантово-розмірні ефекти.

У кристалах з діаметром  $d>1$  мкм можна очікувати прояву макроскопічних, або геометричних розмірних ефектів, які пов'язані з

неідентичністю зразків різних діаметрів. Одним із прикладів таких ефектів є виявлена у [92-96] залежність питомого опору НК Si<B> від діаметра для кристалів з  $d = (30-60)$  мкм. Питомий опір зростає зі збільшенням розмірів кристалів. Встановлена залежність вказує на те, що для кристалів різного діаметра характерна різна концентрація легувальної домішки. Останнє зумовлене специфікою росту кристалів, а саме максимальною швидкістю росту, яка спостерігається для кристалів з  $d = 1$  мкм, причому за абсолютною величиною вона приблизно в 5 разів перевищує швидкість росту масивних кристалів за однакових умов вирощування зразків. Тобто, процес росту таких кристалів нерівноважний. Тому, можна припустити, що НК з  $d < 1$  мкм в процесі росту захоплюють велику кількість легувальної домішки і, відповідно, їх питомий опір буде малим.

За умови збільшення діаметра мікрокристалів Si швидкість їх росту зменшується. У цьому разі процес росту все більше наближається до рівноважного; кількість домішки, яка захоплюється в процесі росту, зменшується, а питомий опір зростає.

Необхідно звернути увагу на ще одну характерну особливість залежності: за умови зменшення діаметра НК розкид значень питомого опору істотно зростає. Цей факт вказує на нерівноважний розподіл домішки у кристалах малого діаметра, що підтверджує нерівноважний характер росту таких кристалів. Отже, проведені дослідження особливостей умов росту кристалів Si, одержаних в рівноважних умовах з досконалою структурою поверхні та поперечним розміром порядку (20–40) мкм, дали змогу рекомендувати їх як чутливі елементи для застосування в сенсорах фізичних величин.

Вісь росту НК Si збігається переважно з кристалографічним напрямком <111>, а в напрямку <211> ростуть переважно двійники. НК з орієнтацією <111> відрізняються різноманітністю форм та меж вільної поверхні. Кристали мають поперечний переріз у формі шестикутників. Для товстих НК (діаметром більше 40 мкм) поперечний переріз здебільшого у формі шестикутників, тоді як для тонких НК, діаметром меншим 1 мкм – близький до круглої форми.

Ці дані надзвичайно важливі з погляду створення сенсорів фізичних величин: чим менший діаметр мікрокристала Si тим він оптимальніший для створення сенсорів механічних величин, стійких до високих навантажень [95-96]. Однак в цьому разі розробники стикаються з іншою проблемою – для дослідження властивостей ниткоподібних кристалів необхідно виготовити приварні омичні контакти, що є складною технологічною проблемою у разі дуже тонких НК Si.

### **2.1.2 Вибір магнітної домішки та розроблення методики легування ниткоподібних кристалів кремнію**

Для легування магнітною домішкою необхідною умовою є використання технологій, що не впливатимуть на зміну внутрішньої будови кристала та не призведуть до непрогнозованих змін у бездислокаційній структурі кристала.

Важливим елементом для досягнення поставленої мети є вибір хімічного елемента, який не є агресивним до кремнієвого середовища та матиме достатньо високі дифузійні характеристики для простоти та відтворюваності технологій.

В попередніх роботах було доведено вплив поверхні кристалу на його електрофізичні характеристики [97,98], а саме, що рух носіїв заряду відбувається по поверхні кристала. Дослідження входження домішки, а саме її вплив на транспортні властивості носіїв заряду, призвели до узагальнення: чим більший поперечний розмір кристалу – тим більша кількість введеної домішки. Тому важливим є відбір кристалів, де співвідношення поверхні до об'єму є оптимальним, а також площа поверхні є достатньо великою, щоб домішка, дифундуючи, залишалась в приповерхневому шарі (для прямого впливу на рух зарядів). Коефіцієнт дифузії розраховуються за співвідношенням:

$$D = D_0 \times \exp(-E_{act} / kT) \quad , \quad (2.2)$$

де  $k$  – стала Больцмана,  $T$  – температура процесу [K]  $E_{act}$  - енергія активації [eV];  $D_0$  – множник, що залежить від роду напівпровідника і дифундуючої домішки, від концентрації вихідної домішки.

Для кремнію оптимальною домішкою є нікель, коефіцієнт дифузії якого дорівнює  $1,3423 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$  (за умови, що енергія активації нікелю – 45915 Дж / моль; коефіцієнт дифузії нікелю в кремній рівний  $8.9 \times 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ ).

Ниткоподібні кристали кремнію, цілеспрямовано були покриті нікелевою плівкою шляхом температурного осадження пари нікелю на протилежні кінці мікрокристала. Передбачалось, що відпал який проводився в подальшому за  $T=850 \text{ }^\circ\text{C}$  створив умови для дифузії атому нікелю вглибину кристалів у задалегідь визначених місцях, що дозволило створити профільні області домішки, які, з одного боку, слугували омичними контактами до кристала, а з іншого – зони з магнітними домішками в товщі кристала, які можуть бути поляризовані зовнішнім магнітним полем. Дифузія проводилась за температури, яка дорівнює нижній межі розчинності нікелю в кремнії, тому ми припускаємо, що нікель знаходиться в приповерхневих шарах. Контроль за кількістю введеної домішки нікелю здійснювався за допомогою контролю товщини плівки Ni.

Для контролю входження домішки нікелю, а також для перевірки якості (чистоти від сторонніх домішок) кристалів було проведено дослідження за методом мікрозондового аналізу, результати якого вказано в Таблиці 2.2. Важливою особливістю є відсутність бору (основного легуючого елемента кристала) у таблиці, що пояснюється низьким атомарним числом бору і, відповідно, «легкості» в порівнянні з іншими хімічними елементами.

З таблиці можна побачити вагомий вміст домішки Нікелю в кристалі. Також досить вагомими є домішки вуглецю та кисню, що можуть бути внесені в кристал впродовж технологічного процесу вирощування кристалів.

Важливим аспектом використання металевих профільних зон є просте формування контактів, у порівнянні з іншими методиками. Серед використаних методик найоптимальнішою технологією, яка дозволяє створити необхідні контакти, виявилось електролітичне осадження. Для формування контактів було використано технологію, яка розроблена для зразків із діаметром, меншим

за 40 мкм, які б володіли омичними контактами, та апробована для кремнієвих зразків [99-101].

Таблиця 2.2.

*Ваговий вміст хімічних елементів за методом мікрзондового аналізу.*

Хімічний елемент	%	% Похибка	Атомна маса %	Похибка атомної маси %
<i>C K</i>	2,7	+/- 0,1	2,6	+/- 0,2
<i>O K</i>	2,2	+/- 0,1	2,1	+/- 0,2
<i>Mg K</i>	0,1	+/- 0,0	0,1	+/- 0,0
<i>Ni K</i>	6,3	+/- 0,1	4,4	+/- 0,1
<i>Si K</i>	87,0	+/- 0,2	90,2	+/- 0,2
<i>Si L</i>	---	---	---	---
<i>Fe K</i>	0,8	+/- 0,0	0,2	+/- 0,0
<i>Fe L</i>	---	---	---	---
<i>Cu K</i>	0,9	+/- 0,1	0,4	+/- 0,0
<i>Cu L</i>	---	---	---	---
<i>Total</i>	100,0		100,0	

В основі методики електрохімічного осадження лежить занурення кінців ниткоподібного кристалу в водний розчин електроліту. Для такого розчину електроліту важливою складовою є сіль металопокриття. Як контактний метал використовувалися Cu, Ni, Ag. Найкращі результати були отримані з використанням срібла. Електрохімічна обробка приконтатних областей здійснювалась в електролітичних ванночках, зображених на рисунку 2.3.

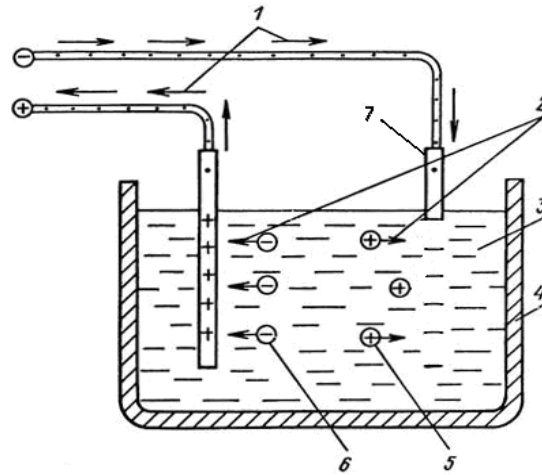


Рис. 2.3. Схематичне зображення нанесення контактів: 1 - напрямок протікання електричного струму; 2 - напрямок переміщення іонів солі металопокриття розчині; 3 - розчин електроліту; 4 - ванна із розчином електроліту; 5,6 - заряджені іони металу; 7- кристал, на кінець якого осаджується покриття.

Зразки кремнію контактують з від'ємним полюсом джерела живлення, тобто катодом. До позитивного полюса джерела підключають пластини або дротини з того металу, якими покривають приконтактну область кристалів Si.

В електроліті срібло знаходиться у вигляді комплексної солі  $K_2AgJ_3$ , отриманої розчиненням  $AgNO_3$  в розчині KJ за таким співвідношенням:



Для вивчення електропровідності властивостей НК Si p-типу провідності за низьких температур було відібрано ряд партій кристалів із концентрацією легуючої домішки алюмінію, що відповідає близькості до переходу метал-діелектрик з металевої та діелектричної сторони переходу. В основі дослідження низькотемпературної провідності зразків лежить чотирьохзондовий метод. Моніторинг відбувався в широкому інтервалі температур від 4.2 до 300 K із залученням устави на основі гелійового кріостату і біфілярного підігрівання кристалів.

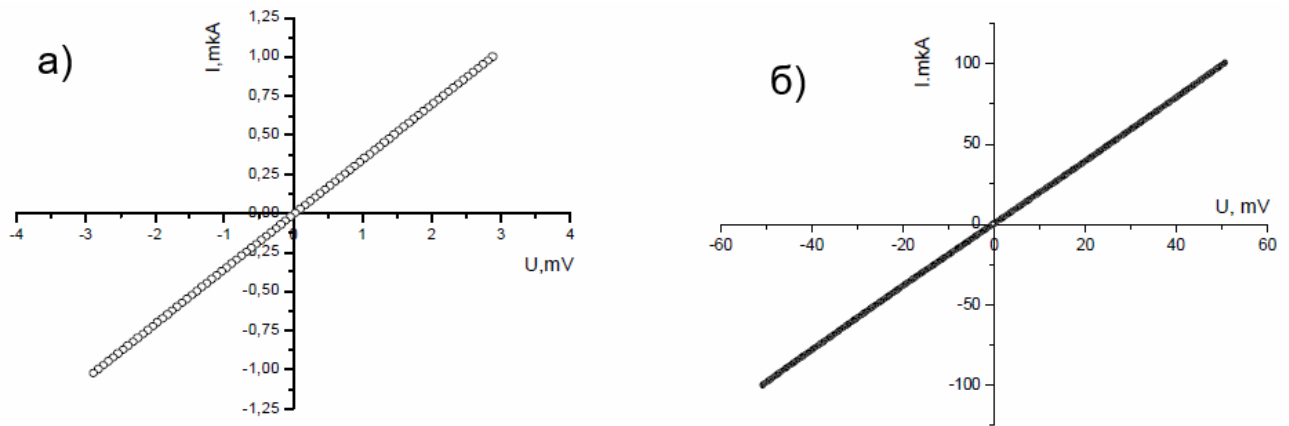


Рис. 2.4. ВАХ НК Si з діаметром 5-10 мкм (а) та 25-35 (б) за  $T=4,2$  К

Отримані контакти електролітичним методом перевірялися на омичність при різних температурах, типова ВАХ яких за 4,2 К наведена на рис. 2.4 (а) та рис. 2.4 (б). Для вивчення електропровідності властивостей НК Si p-типу провідності за низьких температур було відібрано ряд партій кристалів із концентрацією легуючої домішки алюмінію, що знаходиться в околі до переходу метал - діелектрик (ПМД) з металевого та діелектричного боку.

## 2.2. Методика електрофізичних та гальваноманітних досліджень за кріогенних температур

Дослідження поведінки електропровідності та магнетоопору (МО) мікрочисталів Si за температур 4.2–300 К у сильних магнітних полях до 14 Тл проводили в Інституті структурних досліджень та низьких температур (м. Вроцлав, Польща). Детальний опис електрофізичних досліджень відображено у роботах [97,98]. Підготовлені зразки кремнію монтували на спецвставці та розміщували у гелієвий кріостат (ГКОП-рис. 2.5, а). В закритій камері зразки охолоджувалися за певний проміжок часу до 4.2 К. Зворотнє нагрівання до кімнатних температур провадили з допомогою спецвставки із нагрівачем, виготовленим з біфілярного дроту, що обмотано корпус вставки (рис. 2.5, б).

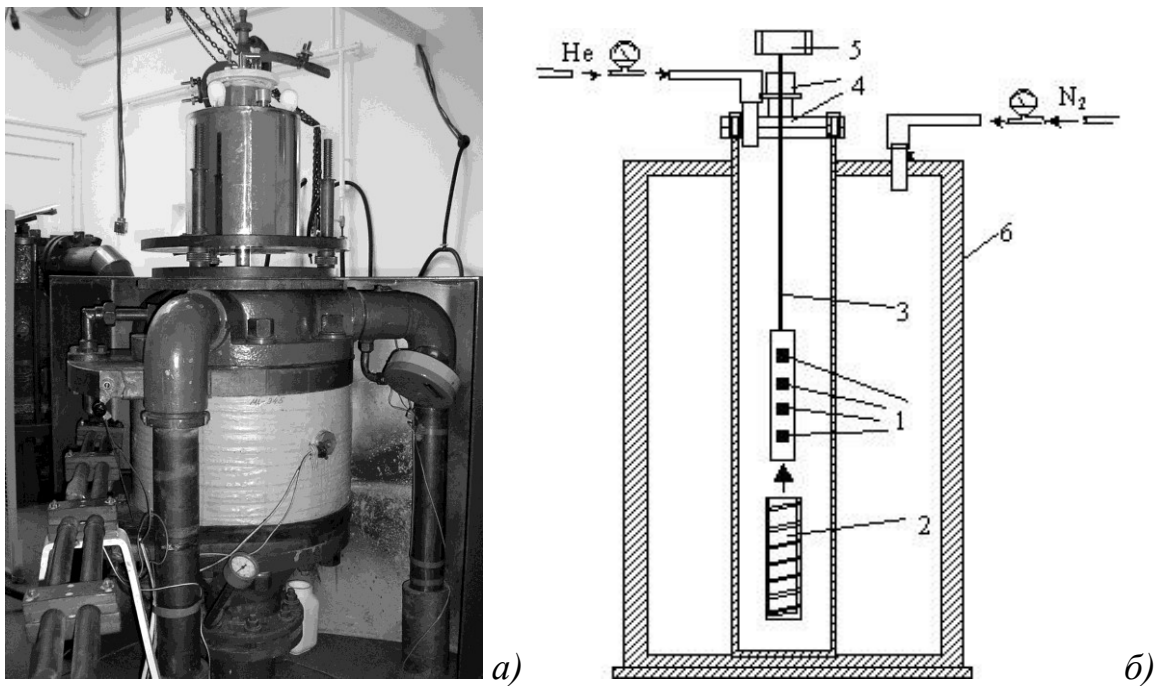


Рис. 2.5. Зліва – гелієвий кріостат з магнітом (а), в перерізі – схематичне зображення кріостата (б): 1 - закріплені кремнієві кристали; 2 - пічка; 3 - кристалотримач; 4 - вакуумощільне кріплення; 5 - струмовиводи; 6 - ущільнення кріостата.

Магнітну сприйнятливість (МС) та намагніченість зразків мікрокристалів Si <В, Ni > вимірювали методом Фарадея [102] в магнітних полях до 4 кЕ в інтервалі температур 4.2–300 К з допомогою ваги Канна. Вимірювання проводились в Інституті структурних досліджень та низьких температур (м. Вроцлав, Польща).

Принципова схема методу Фарадея зображена на рис. 2.6. В методі Фарадея великою перевагою є мала кількість досліджуваної речовини, зразок легко термостатувати, можна вивчати анізотропію монокристалів, магнетики будь-якого типу, в тому числі феро-, фери- і антиферомагнетики, виключені помилки, пов'язані з упаковкою зразка. Дуже мала сила потребує використання надзвичайно чутливих ваг для реєстрації, що ускладнює установку для вимірювання МС.

Така установка включає електромагніт, каретку переміщення магніту, джерело живлення електромагніту, електронну вагу, вакуумно–напускну



систему, систему регулювання та вимірювання температури. Електронна вага є основним і найскладнішим елементом установки і повинна в себе включати крім механічного ще й електронне балансування, мати чутливість не гірше 1 мкг. До одного із коромисел ваги прикріплена кварцова нитка для підвішування контейнера зі зразком. Контейнер теж виконаний із кварцу, оскільки МС цього матеріалу не залежить від температури та напруженості магнетного поля. Вакуумно-напускна система передбачена для заповнення середовища вимірювання інертним газом, зокрема гелієм, і забезпечує вимірювання МС в широкому інтервалі температур.

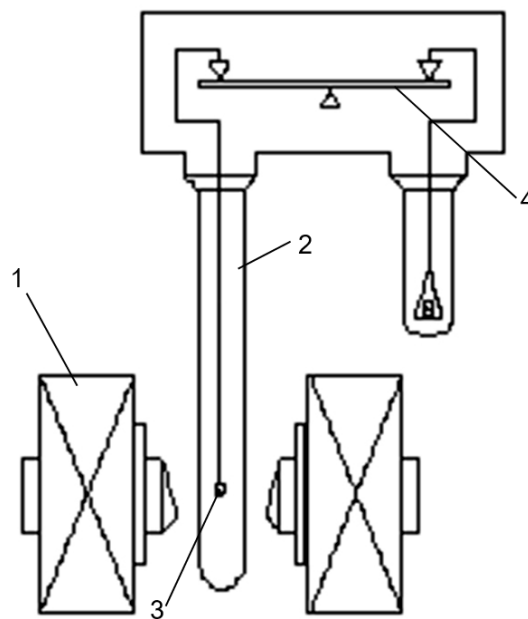


Рис. 2.6. Принципова схема ваги Фарадея: 1-електромагніт, 2- криостат, 3- зразок, 4- вага Канна.

Особливість установки для вимірювання магнітної сприйнятливості полягає у спеціальній підготовці зразків. Зразок має набути циліндричну форму, діаметром до 3,5 мм і висотою до 3 мм, що обмежено контейнером. Маса зразка повинна становити близько 80 мг. Оскільки кристали є різні (субмікронні кристали – «заплітались» у ватоподібний пух, а товстіші кристали являли собою голчасті НК), сформувати зразки необхідної форми і маси без застосування зв'язуючої речовини неможливо, тому в якості останньої використовували бджолиний віск. Похибка вимірювань з поправкою на зв'язуючий матеріал не перевищувала 5%.

### 2.3 Термостабілізація процесу вимірювання електрофізичних та гальваномагнітних досліджень за низьких температур

Важливим аспектом експериментальних досліджень електрофізичних характеристик ниткоподібних кристалів кремнію, легованих бором та магнітною домішкою є температурна стабільність середовища, в якому проходить спостереження за зміною, наприклад, електропровідності матеріалу.

Фіксовані температури вставки кріостату задаються системою автоматичного регулювання температури в камері кріостата. Блок-схему цієї устави представлено на рис. 2.7. Ця устава дозволяє провадити охолодження камери кріостата до певних зафіксованих значень температури, що з встановлюються з високою точністю. В термоконтролері використовується терморезистор. Його градувальна характеристика представлена на рис. 2.8. В кріостаті за рахунок почергового нагрівання та охолодження створюються умови стабілізації температури на рівні  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  впродовж 20 хв.

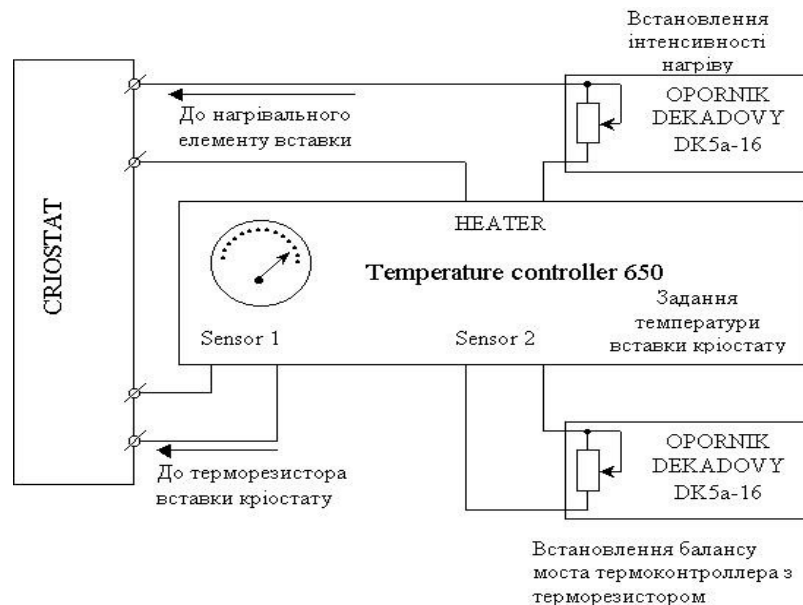


Рис. 2.7. Блок-схема системи регуляції температури кріостата.

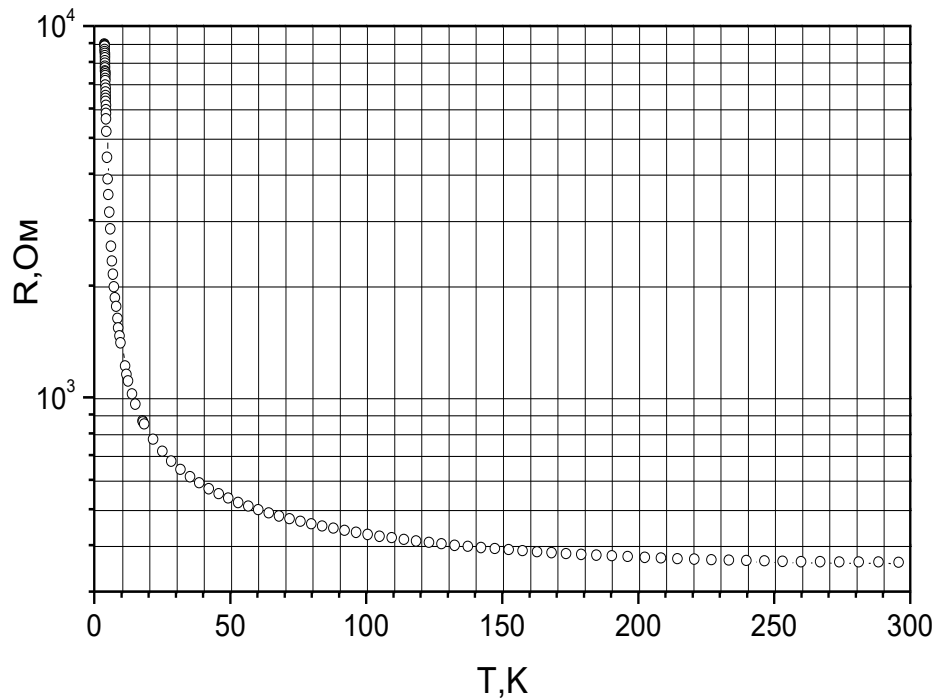


Рис. 2.8. Температурна залежність терморезистора в термоконтроллері.

Керування та моніторинг середовища, де розміщені зразки провадилось додатково пристроями Keithley-199, з похибкою не більше ніж 0,01 %. Струмопротікання в колі зразка забезпечувалось стабілізованим джерелом типу Keithley-224 з точністю 0,1 % , що визначає похибку вимірювання опорів.

#### 2.4. Створення напруженого стану у ниткоподібних кристалах кремнію

Важливою особливістю використання мікрокристалів є їхня міцність, близька до теоретичної [103-105]. Проблема створення механічно-напруженого стану є дуже складною під час досліджень властивостей мікрокристалів за криогенних температур, коли необхідно деформувати дуже малий за розмірами об'єкт, що потребує досить складної механічної частини експериментальної установки, в той час як в кріостаті бракує місця для механізму завдання напруження. Для вирішення цієї проблеми запропоновано наступну техніку експерименту. Оскільки в межах однієї експериментальної партії ниткоподібних кристалів має місце добра відтворюваність параметрів, то підібравши декілька ідентичних кристалів і створивши механічно-напружений стан кристалів шляхом їх закріплення на спеціально підібраних підкладках, тоді

як декілька порівняльних зразків залишаються вільними, можна експериментально дослідити зразки і провести опрацювання експериментальних даних, порівнюючи закріплені зразки з вільними і, відповідно, визначаючи деформаційно-стимульовані ефекти (п'єзоопір, п'єзомагнетоопір).

В табл. 2.3 наведено значення максимальної термічної деформації на декількох підкладках, які використовували для деформування ниткоподібних кристалів Si розтягом та стиском, розраховані за методикою, описаною в [106–108]. Як видно з таблиці, використання підкладок алюмінію та міді забезпечує деформування стиском, а кварцу – розтягом. Крім того, за сильного охолодження ( $T < 50$  К) значення деформації зразків майже не залежить від температури. Отже, для вивчення впливу деформування на властивості НК Si в широкому інтервалі температур 4,2 – 300 К було запропоновано схему завдання напруження кристалу, зображену на рис. 2.9.

Методика полягала в тому, що деформували зразки (стиском чи розтягом) у напрямку росту кристалів  $\langle 111 \rangle$  шляхом їх наклеювання за допомогою клею ВЛ–931 на підкладки з алюмінію, міді, кварцу. Напруження зразка НК Si виникало завдяки різниці коефіцієнтів термічного розширення (КТР) твердого розчину і матеріалу підкладки за їх охолодження до температури рідкого гелію.

Таблиця 2.3.

Значення термічної деформації  $\varepsilon$  мікрокристалів Si, закріплених на підкладках, за фіксованих температур

Основа	Т, К				
	4,23	10,00	20,00	77,00	300,00
Cu	$-3,8 \times 10^{-3}$	$-3,8 \times 10^{-3}$	$-3,8 \times 10^{-3}$	$-3,8 \times 10^{-3}$	$-1,5 \times 10^{-3}$
Al	$-4,4 \times 10^{-3}$	$-4,4 \times 10^{-3}$	$-4,4 \times 10^{-3}$	$-4,4 \times 10^{-3}$	$-2 \times 10^{-3}$
Qz	$4,7 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-4}$

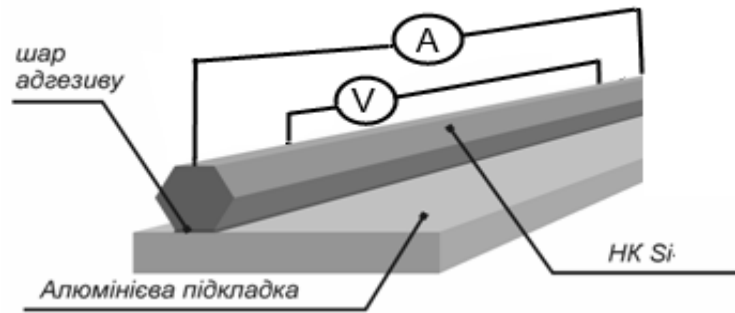


Рис. 2.9. Схема завдання напруження НК Si для вивчення впливу деформування на їх властивості.

Вибір напрямку одновісного деформування  $\langle 111 \rangle$  пояснюється наступним. Для алмазоподібних кристалічних решіток НК кремнію поздовжня вісь відповідає кристалографічному напрямку  $\langle 111 \rangle$ .

## 2.5. Програмно-апаратний комплекс для оцінки електронної структури мікрочастин кремнію

Для наших розрахунків використовувався програмний комплекс ABINIT. ABINIT – це комплекс програм для розрахунку електронних, магнітних, оптичних, механічних, вібраційних та інших властивостей матеріалів. Основний стан атомів, молекул, кластерів і кристалів отримується з розв’язків рівняння Шредингера у теорії функціонала повної електронної густини (ТФЕГ), density functional theory (DFT). На основі отриманих в рамках ТФЕГ хвильових функцій і власних значень енергії електронів вдається надійно прогнозувати повну енергію зв’язку, параметри ґратки кристала, пружні константи та оптичні константи і фононні спектри. Програма ABINIT дозволяє оптимізувати геометрію комірки відповідно до сил і напружень в теорії функціонала густини [109].

Розв’язки рівняння Шредингера, знайдені на рівні ТФЕГ, дозволяють отримувати квазічастинкові поправки до енергетичних рівнів електронів за допомогою побудованих на результатах ТФГ Функцій Гріна.

Для виконання всебічного дослідження важливих напівпровідникових матеріалів, які отримуються на основі кремнію з домішками  $\text{Si}\langle\text{B}, \text{T}\rangle$ , де  $\text{T} =$

{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni} – перехідні 3d елементи, були сформульовані файли запуску програми ABINIT і отримані наступні фізичні властивості:

- електронний енергетичний спектр та парціальні і повні густини електронних станів;
- магнітні моменти суперкомірок феромагнітного (феримагнітного) матеріалу, а також парціальні атомні магнітні моменти;
- поляризовані за спіном зонні енергії електронів та парціальні і повні щільності станів;
- аналізувати щільність станів на атом і на напрямок спіна
- ефект спин-орбітального зв'язку для немагнітної системи
- неколінеарний магнетизм
- спин-орбітальна зв'язок і магнітокристалічна анізотропія

На додаток до специфікації елементарної комірки та типів атомів, ABINIT повинен знати кількість атомів всередині комірки, їх тип і положення. Це описується `natom`, `tyrat` і одним із `xred` або `xcart`.

При порівнянні результатів між електронним і псевдопотенціальним кодами зазвичай неможливо порівняти повні енергії. Це пояснюється тим, що загальна енергія повністю електронного коду включає внесок кінетичної енергії орбіталей ядра, тоді як у псевдопотенціальному підході зберігається єдина інформація про розподіл щільності "замороженого" ядра. Зазвичай це відбувається навіть у реалізації PAW. Різниці в сумарних енергіях повинні бути порівнянними, але їх обчислення з заданою точністю зазвичай є тривалим і громіздким процесом. Однак деякі речі можна розрахувати з відносною легкістю. Сюди входять структурні властивості, такі як рівноважний(і) параметр(и) і модуль об'ємної пружності, а також орбітальні енергії, тобто зонна структура для простої об'ємної системи.

*Короткий опис методу PAW (метод псевдопотенціалів):*

Даний метод був запропонований П. Бльохлем у 1994 році [110]. Запропонований підхід поєднує концепції приєднаних плоских хвиль (augmented plane waves) (ППХ, APW) та псевдопотенціалів, який об'єднує їхні властивості в метод єдиної електронної структури. Він заснований на лінійному

та оборотному перетворенні (перетворення PAW), яке з'єднує «справжні» хвильові функції  $\Psi$  з «допоміжними» (або «псевдо») м'якими хвильовими функціями  $\tilde{\Psi}$ :

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i \sum_a (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\Psi}\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_a |\Psi_a^1\rangle - |\tilde{\Psi}_a^1\rangle \quad (2.4)$$

Це співвідношення базується на визначенні областей аугментації (атомних сфер радіуса  $r_c$ ), навколо атомів, у яких парціальні хвилі  $|\phi_i\rangle$  утворюють основу атомних хвильових функцій;  $|\tilde{\phi}_i\rangle$  є псевдопарціальними хвилями (отриманими з  $|\phi_i\rangle$ ) і  $\tilde{p}_i$  є подвійними функціями  $|\tilde{\phi}_i\rangle$  так званих проекторів. Тому можна записати кожен вираз, що залежить від  $\Psi_n$  (густина, енергія, Гамільтоніан) як функцію від  $\tilde{\Psi}_n$  і знайти  $\tilde{\Psi}_n$ , розв'язуючи самоузгоджені рівняння.

Метод PAW має дві основні переваги:

1. З  $\tilde{\Psi}_n$ , завжди можна отримати істинну хвильову функцію всіх електронів  $\Psi$
2. Конвергенція порівнянна з UltraSoft PseudoPotential (USPP).

З практичної точки зору обчислення PAW дуже схоже на псевдопотенціал, що зберігає норму. Найпомітніше, що доведеться використовувати спеціальний файл атомарних даних (набір даних PAW), який містить  $\phi_i$ ,  $\tilde{\phi}_i$  і  $\tilde{p}_i$ , а це відіграє ту ж роль, що й псевдопотенціальний файл.

## 2.6 Висновки

1. Виходячи з аналізу технології вирощування легованих мікрокристалів Si < B, Ni >, визначено параметри процесу росту для одержання ниткоподібних кристалів р-типу провідності з концентрацією донорної домішки, яка відповідає околу переходу метал-діелектрик, для дослідження їх електрофізичних, терморезистивних і магнітних властивостей в широкому інтервалі температур під дією деформування та магнітного поля.
2. Описано спосіб створення деформаційно-напруженого стану в кристалах Si для дослідження впливу одновісного деформування (стиском і розтягом) на їх властивості, що виникало внаслідок

закріплення кристалів на підкладках із матеріалів, коефіцієнт термічного розширення яких відрізняється від коефіцієнта термічного розширення кремнію. Описано методику вимірювання терморезистивних параметрів кристалів за низьких та високих температур під дією деформування і магнітних полів.

3. Вивчення магнітоопору та намагніченості мікро кристалів  $\text{Si} < \text{B}, \text{Ni} >$  передбачає використання складного обладнання, що ґрунтується на застосування мікроконтролера, який забезпечує фіксацію температури навколишнього середовища. В кріостаті за рахунок почергового нагрівання та охолодження створюються умови стабілізації температури на рівні  $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 20 хв. Запропоновано методику вивчення магнітоопору та магнітної сприйнятливості зразків  $\text{Si}$ .
4. Для аналізу електронної системи кристалів  $\text{Si} < \text{B}, \text{Ni} >$  та отримання додаткової інформації про внутрішню структуру зразків було проведено за допомогою програмно-апаратного комплексу ABINIT оцінку параметрів електронної підсистеми кристалів методом порівняльного аналізу наборів даних PAW.



### РОЗДІЛ 3. ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ КРИСТАЛІВ, ЛЕГОВАНИХ ДОМІШКАМИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

#### 3.1. Особливості теоретичних передумов розрахунку енергетичних спектрів напівпровідникових кристалів

Електронна структура легованих кристалів Si < Ni > та Si < B, Ni > оцінювалася за допомогою проекційно доповнених хвиль (PAW) [110]. Підхід PAW поєднує в собі особливості псевдопотенціального та повністю електронного методу розширених плоских хвиль (APW). Справжня повністю електронна хвильова функція з її повною вузловою структурою  $\Psi_n$  представлена в термінах гладкої безвузлової функції  $\tilde{\Psi}_n$  як

$$|\psi_n(\mathbf{r})\rangle = |\tilde{\psi}_n(\mathbf{r})\rangle + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a(\mathbf{r})\rangle - |\tilde{\phi}_i^a(\mathbf{r})\rangle) \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (1)$$

де  $|\phi_i^a(\mathbf{r})\rangle$  – повністю електронна базисна функція,  $|\tilde{\phi}_i^a(\mathbf{r})\rangle$  – псевдопотенціальна базисна функція, та  $\langle \tilde{p}_i^a |$  – функція проектора. Підсумовування в (1) здійснюється на аугментаційних сферах, які пронумеровані індексом  $a$ , і індекс  $i = \{n, l, m\}$  відповідає квантовим числам, а саме головному  $n$ , орбітальному  $l$ , і магнітному  $m$ . Рівняння (1) можна представити таким чином:

$$|\psi_n(\mathbf{r})\rangle = \tau |\tilde{\psi}_n(\mathbf{r})\rangle, \quad (2)$$

де оператор визначено у формі

$$\tau = 1 + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a | \quad (3)$$

Усі функції, необхідні для побудови оператора, отримано за допомогою програми AtomPAW [111].

Розглянемо стаціонарне рівняння Шредінгера

$$H |\psi_n\rangle = |\psi_n\rangle \varepsilon_n \quad (4)$$

Його матрична форма в основі PAW виглядає наступним чином:

$$\tau^+ H \tau |\tilde{\psi}_n\rangle = \tau^+ \tau |\tilde{\psi}_n\rangle \varepsilon_n, \quad (5)$$

і спектри  $\varepsilon_n$  валентних електронів, які можна знайти з формул (4) і (5), ідентичні. Електронна густина в базисі PAW визначається за допомогою трьох вкладів [110,112], а саме

$$\rho(r) = \tilde{\rho}(r) + \sum_a (\rho^a(r) - \tilde{\rho}^a(r)), \quad (6)$$

де перший доданок представлено як

$$\tilde{\rho}(r) = \sum_i f_i |\tilde{\psi}_i(r)|^2, \quad (7)$$

другий доданок задається формулою

$$\rho^a(r) = \sum_{i,j} D_{ij} \phi_i^*(r) \phi_j(r), \quad (8)$$

а третій записується як

$$\tilde{\rho}^a(r) = \sum_{i,j} D_{ij} \tilde{\phi}_i^*(r) \tilde{\phi}_j(r), \quad (9)$$

де одноцентрова матриця щільності виражається як

$$D_{ij} = \sum_{\alpha\mathbf{k}} f_{\alpha\mathbf{k}} \langle \tilde{\psi}_{\alpha\mathbf{k}} | p_j \rangle \langle p_i | \tilde{\psi}_{\alpha\mathbf{k}} \rangle. \quad (10)$$

Тут  $\alpha$  індекс смуги,  $\mathbf{k}$  вектор з першої зони Бріллюена, і  $f$  позначає номер зайнятого стану  $\tilde{\psi}_{\alpha\mathbf{k}}$ .

Другий і третій члени в рівнянні (6) визначаються таким чином:

$$\rho^a(r) = \sum_{ij} W_{ij}^a \phi_i^{a*}(r) \phi_j^a(r), \quad (11)$$

$$\tilde{\rho}^a(r) = \sum_{ij} W_{ij}^a \tilde{\phi}_i^{a*}(r) \tilde{\phi}_j^a(r). \quad (12)$$

У методі PAW допоміжна функція  $\tilde{\psi}_n$  спочатку обчислюється з рівняння (5). Підставивши його в рівняння (2), отримаємо всехвильову функцію електрона  $\psi_n$ . Для розв'язання рівняння (4) на основі плоских хвиль потрібні наближення функції  $10^6 \square 10^6$ , тоді як у випадку перетвореного рівняння (5) потрібні наближення функції  $\square 10^3$ .

Сильні кореляції 3d-електронів були включені в схему розрахунку за допомогою гібридного обмінно-кореляційного функціоналу PBE0 [113,114]. У цьому підході обмінно-кореляційний функціонал будується з частини GGA  $E_{xc}^{PBE}$  [115] та обмінного коефіцієнту Хартрі-Фока  $E_x^{HF}$ , що описує сильно корельовані 3d електрони:

$$E_{xc}^{PBE0}[\rho] = E_{xc}^{PBE}[\rho] + \frac{1}{4}(E_x^{HF}[\psi_{sel}] - E_x^{PBE}[\rho_{sel}]), \quad (13)$$

де вибрана повноелектронна хвильова функція  $\psi_{sel} = \psi_{3d}$  атома Ni та відповідна електронна густина  $\rho_{sel}$ , утворюють другий член у рівнянні (13).

Розрахунки проведено за допомогою коду ABINIT [116].

Важливість врахування сильних кореляцій 3d електронів перехідних елементів і 4d електронів атома Cd виявлено нами при розрахунках електронної структури, для прикладу, таких матеріалів: AlN, легований C, Mn, Fe; CdO, легований Sc, Ti, Cr; сплав Гейслера CoFeMnSi [117]; напівгейслеровий сплав NiMnAs під тиском [118]; кінетичні коефіцієнти в CdTe [119].

Розрахунок сумарної енергії за допомогою GGA в рамках методу UPP, щоб оцінити стабільність трьох різних конфігурацій NiMnZ:  $\alpha$ ,  $\beta$  і  $\gamma$  фази. Загальна різниця енергії між ними фази показують, що  $\alpha$ -фаза є найбільш стабільною конфігурацією, а  $\beta$ -фаза — найменш стабільною. Наприклад, наведено різниці повної енергії для NiMnSi як:  $E(\beta) - E(\alpha) = 2,813$  eV і  $E(\gamma) - E(\alpha) = 1,11$  eV.

Після цього результату ми далі вивчаємо ELC та магніт властивості сплавів NiMnZ в  $\alpha$ -фазі. ELC отримані трьома підходами: GGA всередині UPP, MTA та ASA в межах KKR-LSDA. Слід зазначити, що GGA часто дає ELC більше, ніж LDA. Однак LDA в рамках підходу KKR у наших розрахунках виробляє ELC більше, ніж GGA об'єднані в методі UPP. Для тієї ж сполуки, aMT — найбільший, а aUP — найменший. загалом, найбільше відхилення aMT (або aUP ) становить приблизно менше 3% порівняно з aAC. Зокрема, для прототипного сплаву NiMnSb, експериментальний виявлено, що стала ґратки (a<sub>exp</sub> = 11,2098 а.о.) знаходиться в діапазон aUP < a < aAS і близький до решітки константа, отримана за допомогою ASA (aAS = 11,3020 а.о.) с

відхилення менше 1%. Також цього можна очікувати реальна постійна решітки цих запропонованих сплавів може розташовуватися в діапазоні від aMT до aUP.

Розрахунки електронного спектру характеристик кристалів, зокрема для прикладу NiMnAs, було виконано програмним пакетом ABINIT. Передувало перед усім генерація проєкційно-приєднаних хвиль (PAW) з допомогою підпрограми *atom paw* [118]. Одержані результати містили повний спектр даних, щон необхідно для проведення теоретичних оцінок за співвідношеннями (1) – (5). Результати PAW базувались на наборах валентних орбіталей:  $3s^23p^63d^64s^2$  для некелю,  $3s^23p^63d^54s^2$  для марганцю та  $4s^24p^33d^{10}$  для миш'яка. Радіуси сфер приєднання становили 1.9, 1.9 та 2.0 а.о. для нікеля, марганцю та миш'яку, відповідно. Інтегрування в зоні Брилюена провадилось на основі сітки  $10 \times 10 \times 10$  [110]. Параметр ґратки кристала  $a = 5.8015 \text{ \AA}$  був визначений нами мінімізуванням повної енергії зв'язку  $\varepsilon(a)$ .

Були отримані результати, що збігались для власних значень енергії та хвильових функцій в базисі плоских хвиль з найбільшими значеннями модуля вектора оберненої ґратки:  $|\mathbf{G}|^2 = 84 R_y$  – умова визначення максимального модуля вектора оберненої ґратки для розкладання в ряд хвильової функції в кристалі  $\tilde{\Psi}_n$  у рівнянні (3), а з рівняння  $|\mathbf{G}|^2 = 168 R_y$  отримувався базис для ряду Фур'є густини електронів і потенціалу кристалу. Трансформоване рівняння Шредингера (3) розв'язувалось самоузгоджено у 80 електронних зонах, кількість збільшувалась поступово з огляду на співпадіння теоретичних розрахунків власних значень енергій, хвильової функції, густини електронів, потенціалу кристала та його повної енергії зв'язку.

Теоретичні розрахунки проведені для 2х значень коефіцієнта  $\alpha$  у співвідношенні (5): 0.0 & 0.25. У випадку, коли  $\alpha=0$ , сильні кореляції 3d-електронів не враховувались. Відмінні від 0 значення  $\alpha$  дозволяють брати до уваги сильні кореляції.

## 3.2. Дослідження характеристик електронної структури кристалів на основі кремнію, легованих домішками перехідних металів

### 3.2.1. Результати досліджень спінової поляризації суперкомірки на основі кремнію, сформованої за механізмом заміщення нікелем

Енергетичний стан електронів було оцінено за допомогою обмінно-кореляційного функціоналу PBE0 для матеріалу Si<Ni>, в якому атом Si заміщено атомом Ni. Розрахунки [120] проведені за допомогою суперкомірки Si<sub>15</sub>Ni<sub>1</sub>.

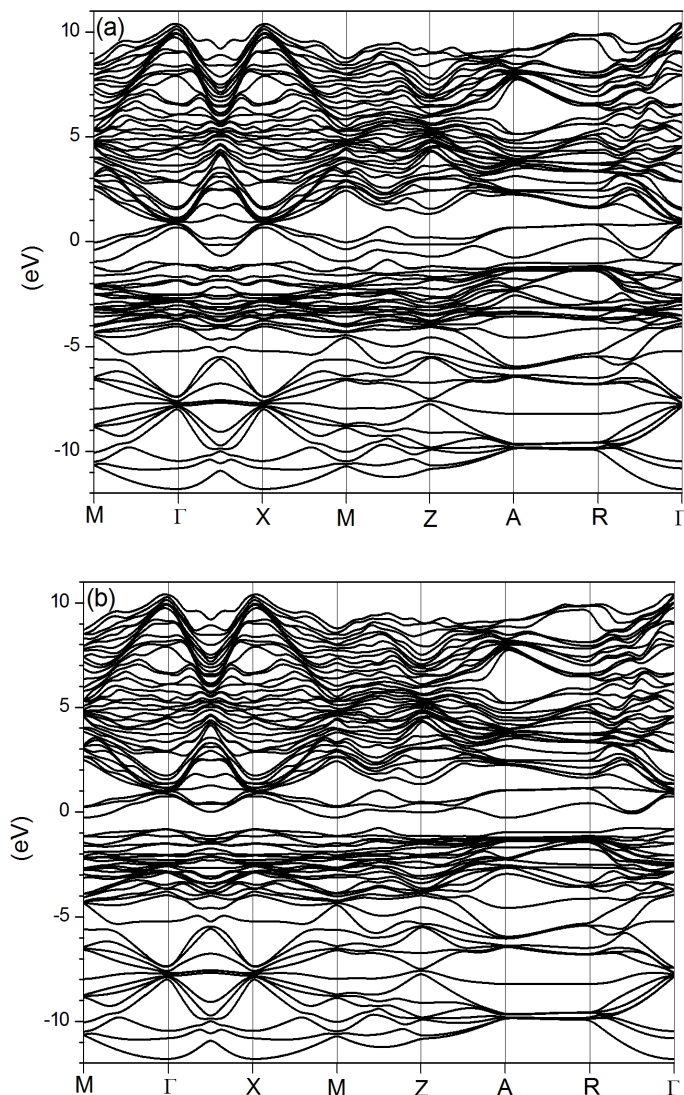


Рис 3.1. Електронний енергетичний спектр для суперкомірки Si<sub>15</sub>Ni<sub>1</sub> зі спінами вгору (а) та вниз (б).

Як видно з рис. 3.1(а), матеріал поводитьяся як метал для поляризації зі спіном вгору. І навпаки, для протилежної спінової поляризації, тобто спіну вниз, матеріал є напівпровідником із забороненою зоною  $E_g = 0,38$  еВ. Отже, якщо атом Ni замінює атом Si, то матеріал є напівметалом з феромагнітним упорядкуванням, а відповідний магнітний момент надкомірки дорівнює  $0,79 \mu_B$ . З рис. 3.1.(б) видно, що рівень Фермі перетинає рівні електронів у зоні провідності. Це означає, що після додавання донорних домішок цей матеріал буде напівпровідником n-типу.

Наступним кроком дослідження було з'ясування впливу спільного легування кремнію з атомами бору та нікелю. Для досягнення поставленої мети було розраховано енергетичний зонний спектр електронів за допомогою суперкомірки  $\text{Si}_{14}\text{B}_1\text{Ni}_1$ , в якій атоми кремнію були замінені на атоми бору та нікелю. Спектри зони спін-поляризованих електронів наведені на рис. 3.2.

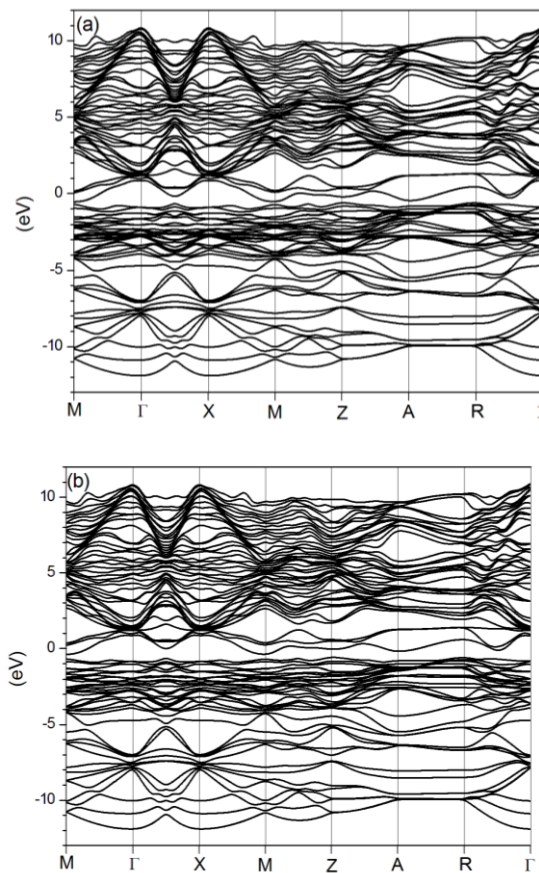


Рис. 3.2. Електронний енергетичний спектр для суперкомірки  $\text{Si}_{14}\text{B}_1\text{Ni}_1$  зі спінами вгору (а) та вниз (б).

Як видно з рис. 3.2(a), матеріал веде себе як метал для спінів-вгору, а для протилежного спінового моменту (рис. 3.2,б) він є напівпровідником з шириною забороненої зони  $E_g = 0,15$  еВ. Магнітний момент суперкомірки дорівнює  $0,22 \mu_B$ . Рисунок 3.2(б) показує, що рівень Фермі перетинає енергетичні криві в зоні провідності. Отже, легування цього матеріалу, як і  $\text{Si}\langle\text{Ni}\rangle$ , донорними елементами дозволить отримати напівпровідник n-типу.

Наведені нижче графіки дають змогу проаналізувати вплив перехідного елемента  $\text{Ni}$  на перерозподіл електронної густини кремнію та бору.

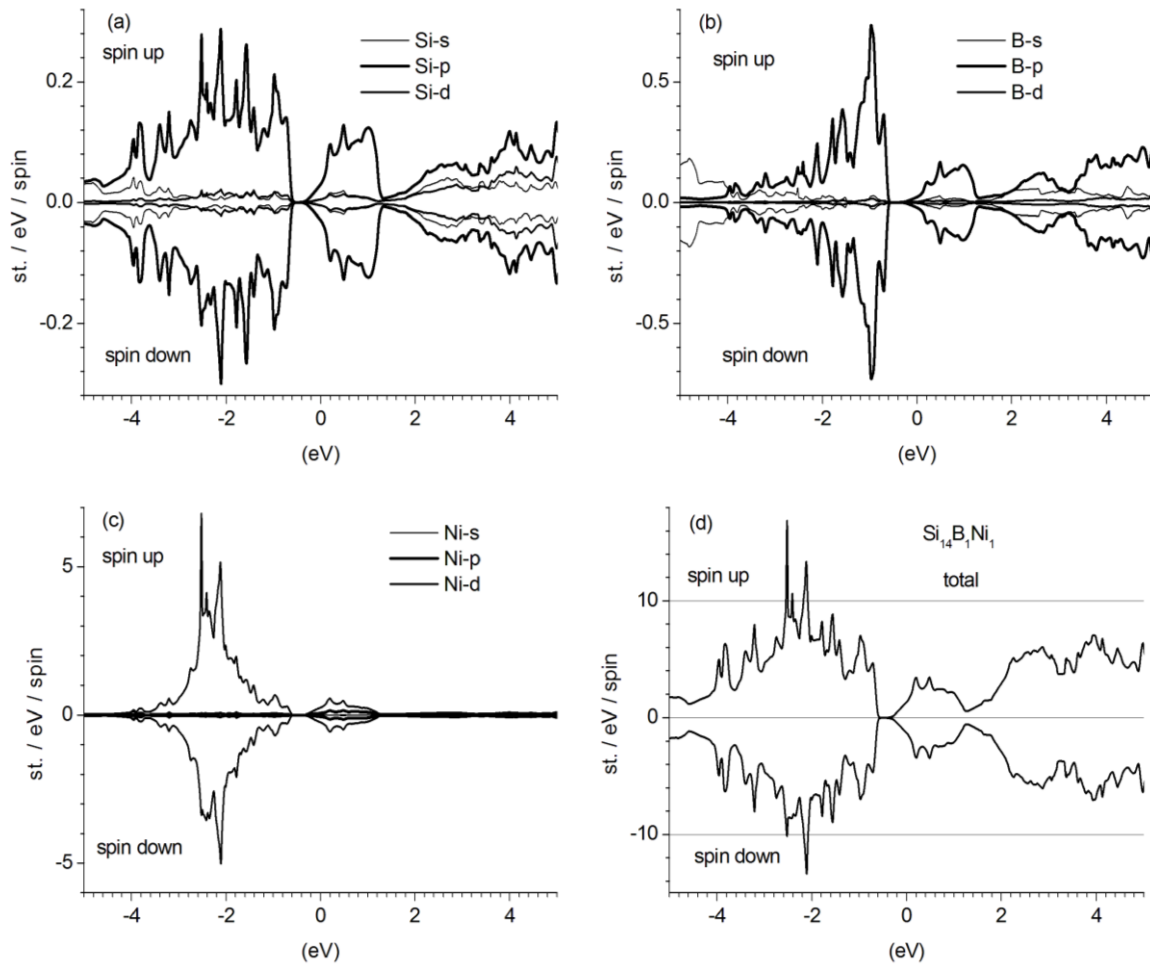


Рис.3.3. Парціальні і повні густини електронних станів у суперкомірці  $\text{Si}_{14}\text{B}_1\text{Ni}_1$  зі спінами вгору (spin up) та вниз (spin down).

З рис. 3.3(a) видно, що у верхній частині валентної зони переважають р-стани атома Si. Видно, що криві парціальних DOS кремнію у валентній зоні не є симетричними, як це спостерігається в кристалі кремнію за відсутності домішки перехідного елемента Ni. Це результат впливу сильно корельованих 3d

електронів атома Ni. Значне домінування р-станів бору у верхній частині валентної зони видно з рис. 3.3(б). Крім того, густини електронних станів майже симетричні. Отже, перехідний елемент Ni не викликає помітного перерозподілу електронної густини атома бору. Як видно з рис. 3.3(в), у верхній частині валентної зони домінують 5(d) стани атома Ni. Вони також показують сильну гібридизацію з р-станами атомів Si і В. З рис. 3.3(д) можна зробити висновок, що сильно корельовані 3d електрони атома Ni викликають асиметрію кривих густини електронних станів, що відповідають різним спіновим моментам, лише у валентній зоні.

Наступним завданням був розрахунок електронних властивостей матеріалу, в якому атом домішки В замінює атом Si, а атом Ni локалізований в октаедричній пустоті. Приведені координати октаедричної пустоти в суперкомірці  $2 \times 1 \times 1$  дорівнюють (0.25, 0.5, 0.5). Це важливо з точки зору сучасних експериментальних робіт, в яких спочатку вирощений кремній містить домішку бору, а потім в отриманий матеріал дифузійним методом вводиться домішка атома Ni.

Розрахунки проводили для суперкомірки  $\text{Si}_{15}\text{B}_1\text{Ni}_1$ . Було виявлено, що магнітний момент суперкомірки дорівнює нулю. На рис. 3.4(а) видно, що верхня частина валентної зони складається із сильно гібридизованих станів Ni 3d, В р та Si р. Як видно з рис. 3.4(б), цей матеріал є металом.

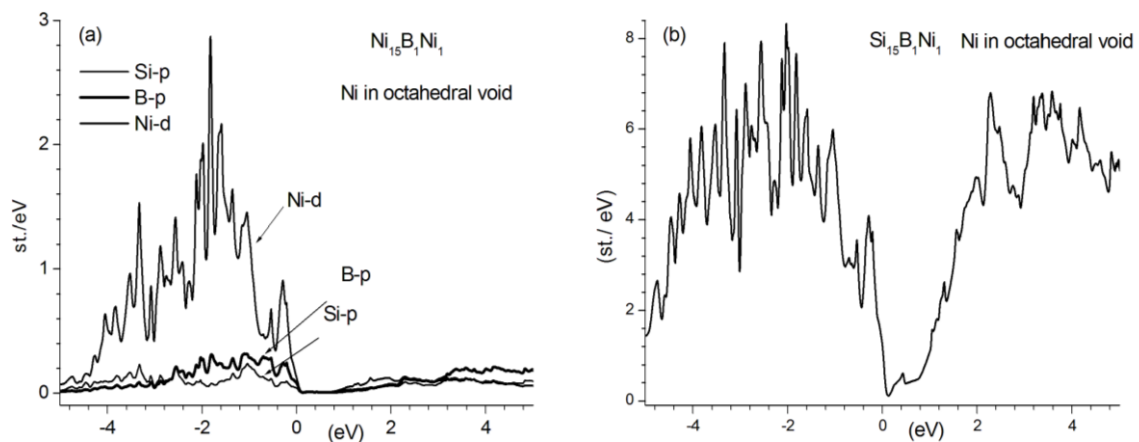


Рис.3.4. Внески в парціальну (а), а також в повну (б) густину електронних станів у суперкомірці  $\text{Si}_{15}\text{B}_1\text{Ni}_1$  з атомом Ni в октаедричній пустоті.



Загальна енергія для цієї конфігурації  $E_{octaedr} = -233.001634$  Ha.

А тепер розглянемо електронну структуру, отриману для суперкомірки  $Si_{15}B_1Ni_1$ , з атомом Ni в тетраедричній пустоті, приведені координати якої дорівнюють (0.375, 0.75, 0.75). На рис. 3.5(a) виявляємо, що електронна структура, отримана тут, в основному подібна до отриманої перед цим. Як видно з рис. 3.5(б), цей матеріал також є металом.

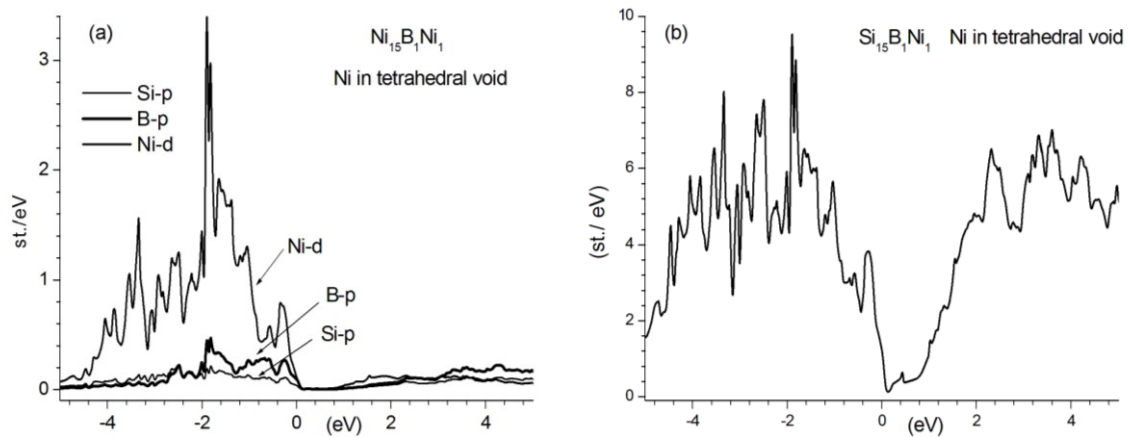


Рис. 3.5. Внески в парціальну (а), а також в повну (б) густину електронних станів у суперкомірці  $Si_{15}B_1Ni_1$  з атомом Ni в тетраедричній пустоті.

Загальна енергія для цієї конфігурації  $E_{tetraedr} = -233.0015813$  Ha.

Розрахунки електронної структури кристала кремнію, легованого атомами B і Ni, отримані з використанням гібридного обмінно-кореляційного функціоналу PBE0 на основі одночастинкового базису функцій PAW. Всі розрахунки виконані за допомогою комплексу програм ABINIT. Функції та потенціали PAW для атомів Si, B і Ni були згенеровані за допомогою програми AtomPAW. Встановлено, що додавання бору в кремній, легований нікелем, приводить до значного звуження ширини забороненої зони.

Матеріали, представлені суперкомірками  $Si_{15}Ni_1$  і  $Si_{14}B_1Ni_1$ , у яких атом Si заміщується атомом Ni, виявляють феромагнітне впорядкування і є напівметалами. Для спіна вгору обидва матеріали є металами, а для спіна вниз вони є напівпровідниками.

Матеріали, представлені суперкомірками  $\text{Si}_{15}\text{B}_1\text{Ni}_1$ , з домішковим атомом Ni, локалізованим в октаедричній або тетраедричній пустотах, виявляють металеві властивості. Різниця повних енергій  $E_{\text{octaedr}} - E_{\text{tetraedr}} = -0,0014$  eВ, тому октаедричний варіант розташування атома Ni є більш вигідним енергетично, тобто більш ймовірним.

### 3.2.2. Результати досліджень електронного енергетичного спектру кристалів на основі кремнію: аналіз та порівняння для різних домішок перехідних металів

Атоми Si заміщені атомами B і Ni, без врахування сильних 3d-електронних кореляцій. Електронні енергії, показані на рис.3.6, вказують, що матеріал  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{Ni}_1$  виявляє напівпровідникові властивості для обох спінових орієнтацій. Ширина забороненої зони, знайдена без врахування сильної кореляції 3d-електронів Ni, рівна 0,13 eВ і 0,40 eВ для електронів зі спіном вгору і спином вниз відповідно [121].

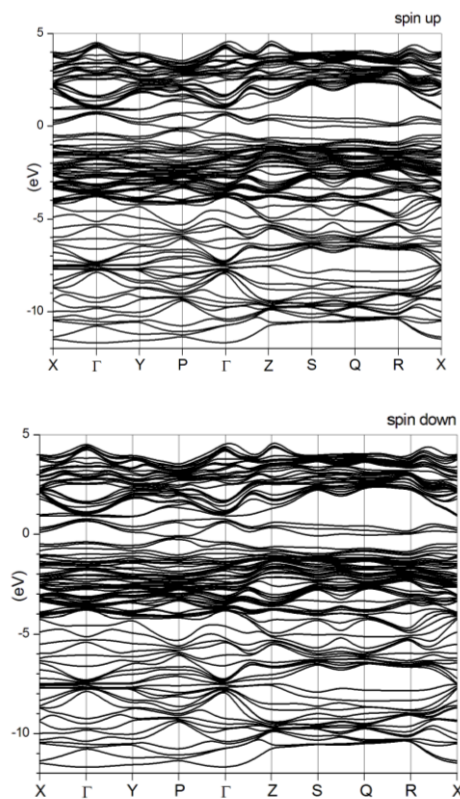


Рис. 3.6. Електронний енергетичний стан кристалу з врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{Ni}_1$ , знайдений без врахування сильної кореляції 3d-електронів Ni.

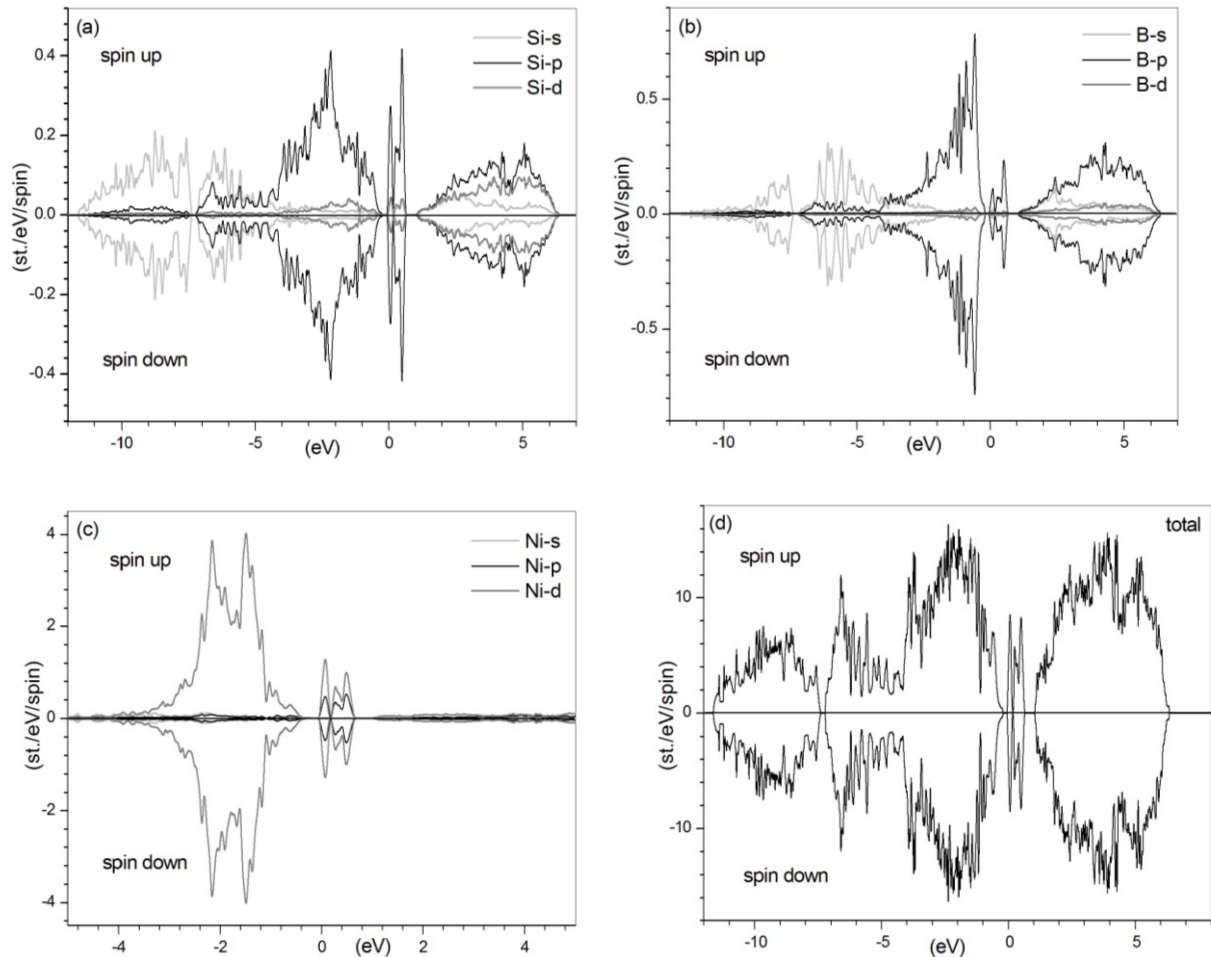


Рис. 3.7. Часткова та повна електронна DOS із врахуванням спіну для суперкоміррки  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{Ni}_1$ , знайдена без врахування сильних кореляцій 3d-електронів Ni.

Електронна DOS, представлена на рис. 3.7, показує, що верхня частина валентної зони заповнена станами Si p, B p і Co 3d. Загальна DOS демонструє симетрію, що вказує на нульовий магнітний момент у суперкомірці.

*Атоми Si заміщені атомами B і Ni з врахуванням сильних кореляцій 3d-електронів.*

Електронні енергії, показані на рис. 3.8, підтверджують, що матеріал  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{Ni}_1$  виявляє напівпровідникові властивості для обох спінових орієнтацій. Ширина забороненої зони, знайдена з врахуванням сильної кореляції 3d-електронів Ni, дорівнює 0,13 eV і 0,40 eV для електронів зі спіном вгору і спином вниз відповідно.

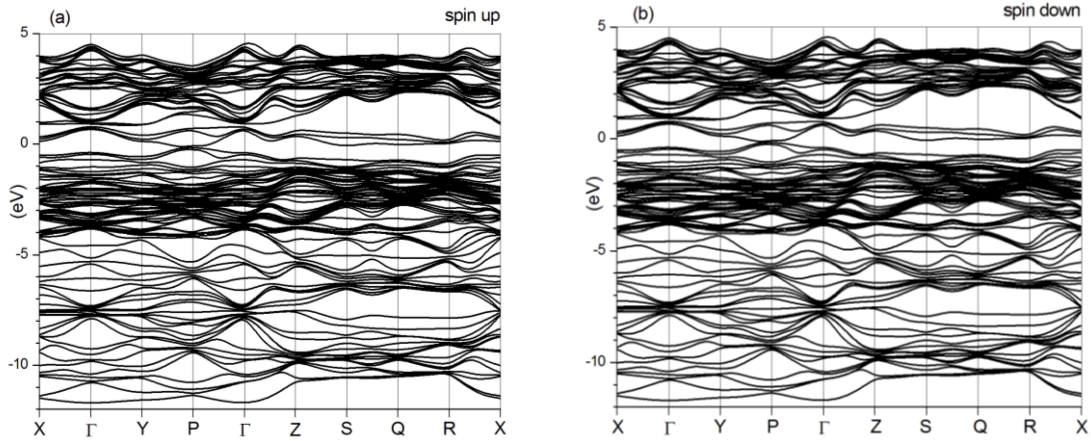


Рис. 3.8. Електронний енергетичний спектр кристала з врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{Ni}_1$  та сильною кореляцією  $\text{Ni}$  3d-електронів.

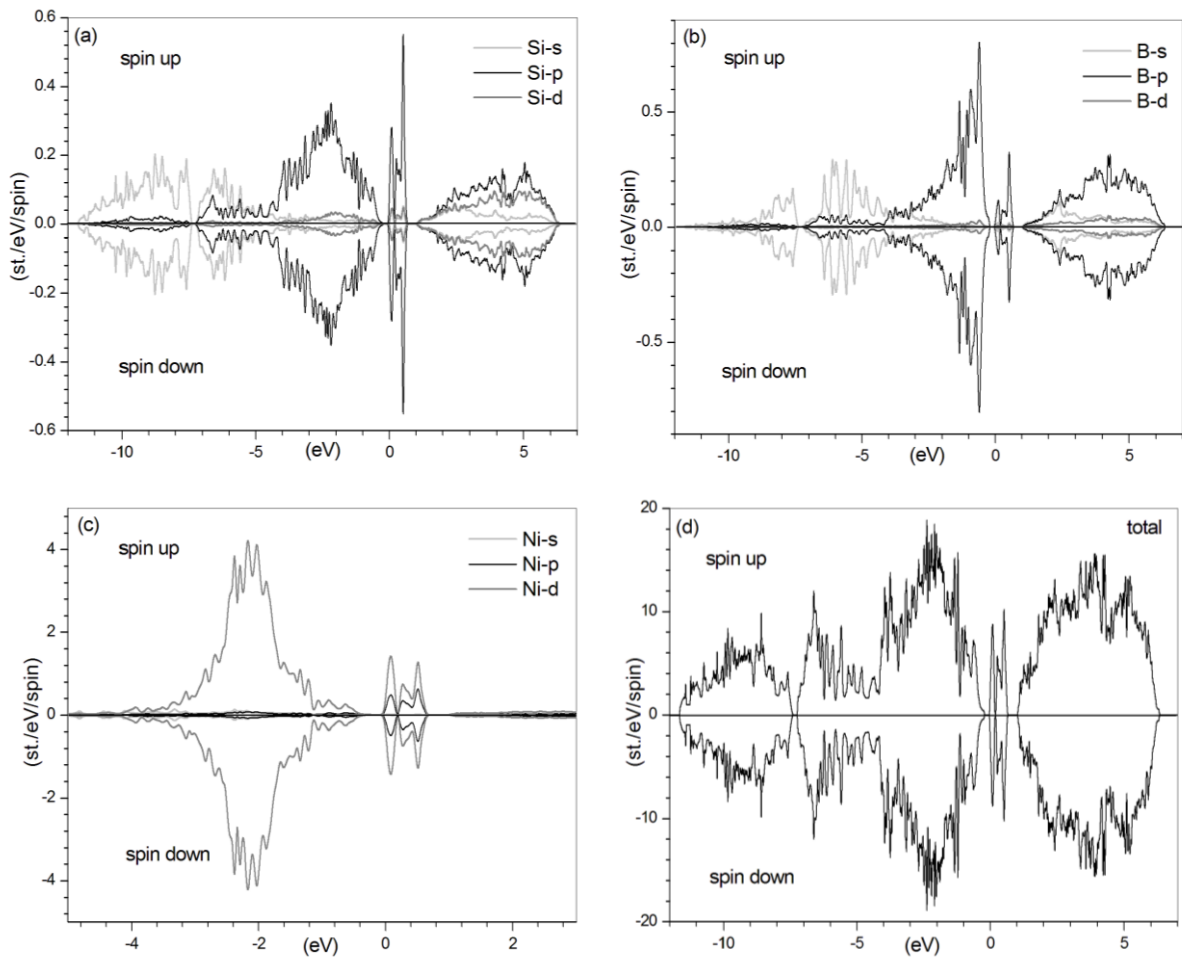


Рис.3.9. Часткова та повна електронна DOS із врахуванням спіна для суперкомірки  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{Ni}_1$  та сильними кореляціями 3d-електронів  $\text{Ni}$

Електронні DOS, представлені на рис. 3.9, показують, що верхня частина валентної зони заповнена станами  $\text{Si}$  p,  $\text{B}$  p і  $\text{Co}$  3d. Загальна DOS демонструє

асиметрію, що вказує на відмінний від нуля магнітний момент у суперкомірці, що дорівнює  $0,17 \mu_B$ .

Атоми Si заміщені атомами B і Co, без врахування сильних 3d-електронних кореляцій. Електронні енергії, показані на рис. 3.10 підтверджують, що матеріал  $\text{Si}_{30}\text{V}_1\text{Co}_1$  виявляє напівпровідникові властивості для обох спінових орієнтацій. Ширина забороненої зони, знайдена без врахування сильної кореляції 3d-електронів Co, дорівнює  $0,36 \text{ eV}$  для обох орієнтацій спінів.

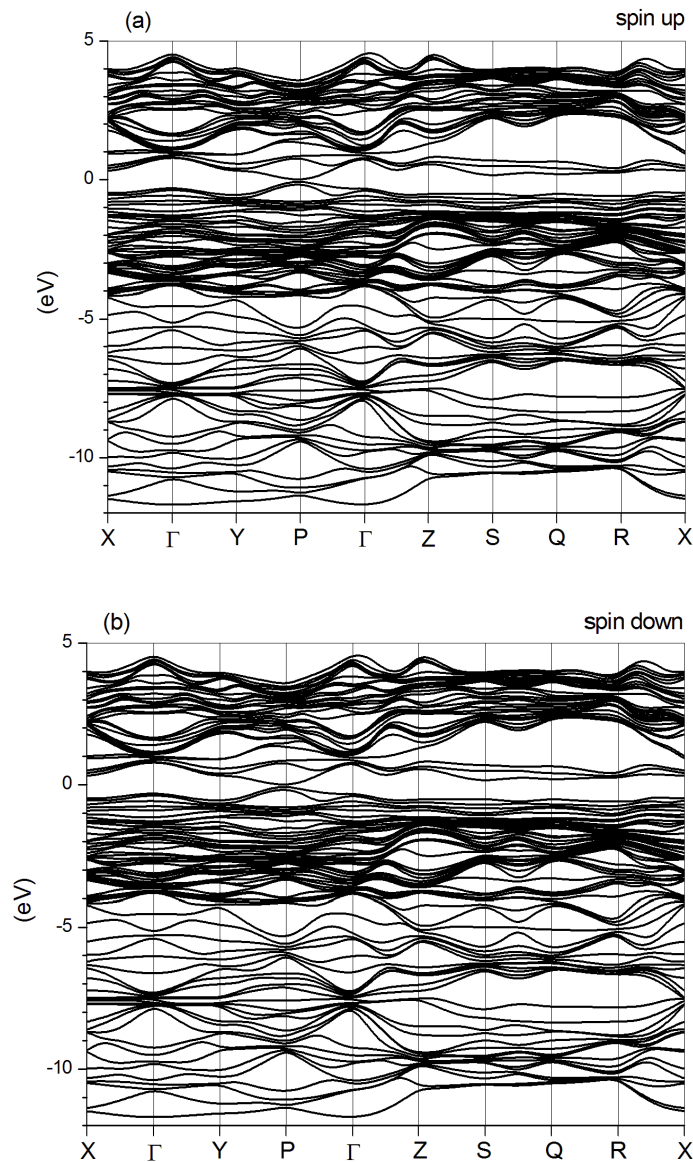


Рис. 3.10. Електронні енергетичні спектри з врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{30}\text{V}_1\text{Co}_1$ , знайдені без сильної кореляції 3d-електронів.

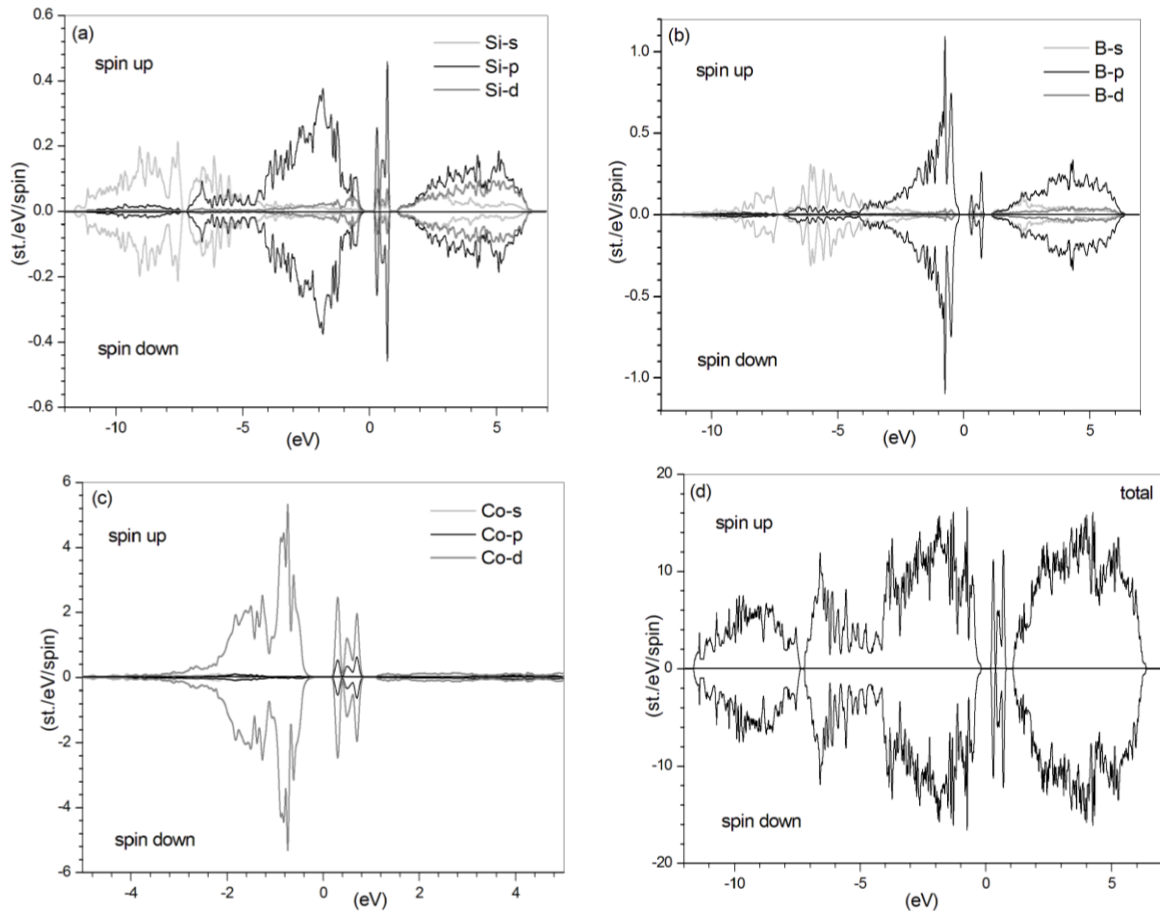


Рис. 3.11. Часткова та повна електронна DOS із врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{Co}_1$ , знайдена без сильної кореляції 3d-електронів.

Електронні DOS, представлені на рис. 3.11, показують, що верхня частина валентної зони заповнена станами Si p, B p та Co 3d. Загальна DOS демонструє асиметрію, що вказує на нульовий магнітний момент у суперкомірці.

Атоми Si заміщені атомами B і Co з врахуванням сильних кореляцій 3d-електронів. Електронні енергії, показані на рис. 3.12, підтверджують, що матеріал  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{Co}_1$  виявляє напівпровідникові властивості для обох спінових орієнтацій. Ширина забороненої зони, знайдена з врахуванням сильної кореляції електронів Co 3d, дорівнює 0,34 eV для обох спінів.

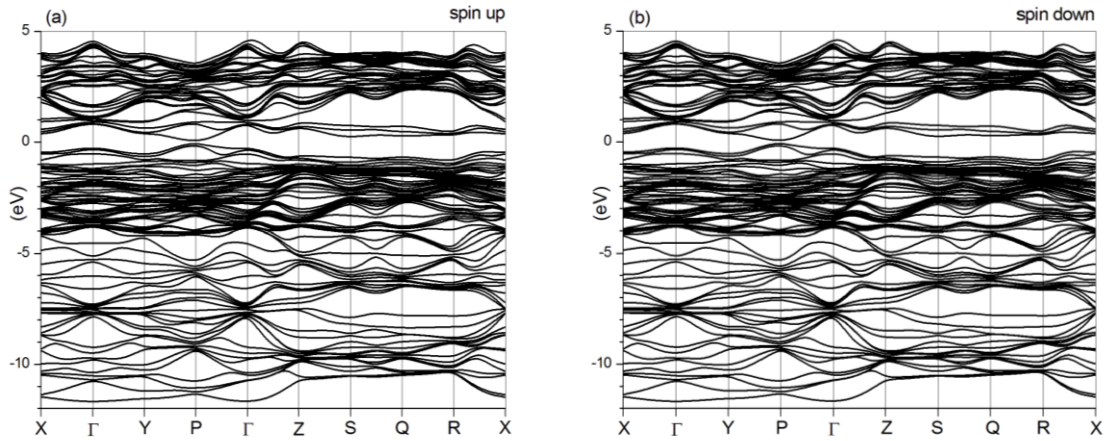


Рис. 3.12. Електронні енергетичні стани з врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{Co}_1$ , знайдені з сильними кореляціями 3d-електронів Co.

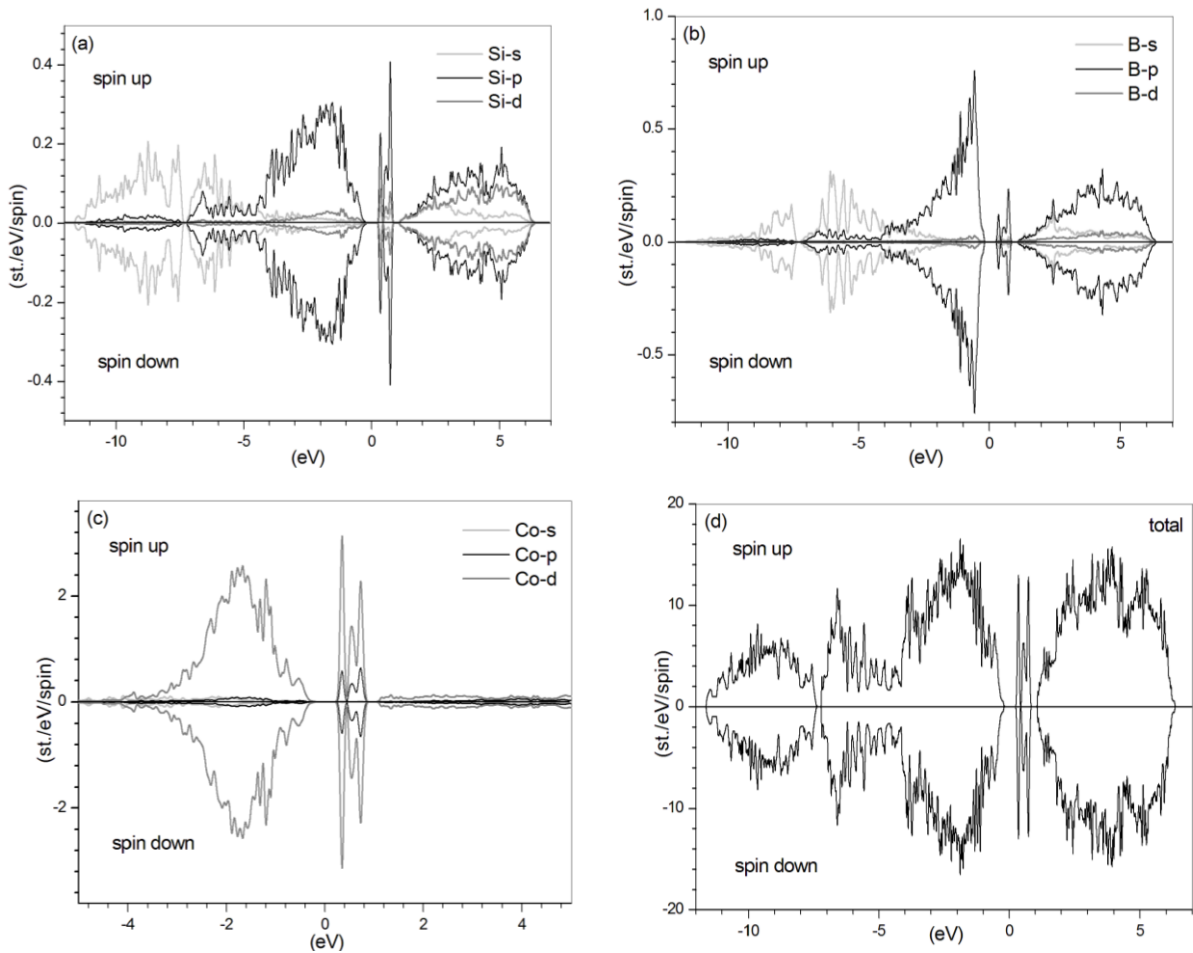


Рис. 3.13. Часткова та повна електронна DOS із врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{Co}_1$  із сильними кореляціями 3d електронів Co.

Електронні DOS, представлені на рис. 3.13, показують, що верхня частина валентної зони заповнена станами Si p, B p та Co 3d. Загальна DOS демонструє

асиметрію, що вказує на відмінний від нуля магнітний момент у суперкомірці, що дорівнює  $2,19 \mu_B$ .

Атоми Si заміщені атомами B і Fe, без врахування сильних кореляцій 3d-електронів. Електронні енергії, показані на рис. 3.14, підтверджують, що матеріал  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{Fe}_1$  виявляє напівпровідникові властивості для обох спінових орієнтацій. Ширина забороненої зони, знайдена без врахування сильної кореляції 3d електронів Fe, дорівнює 0,36 eV і 0,32 eV для електронів зі спіном вгору і спином вниз відповідно.

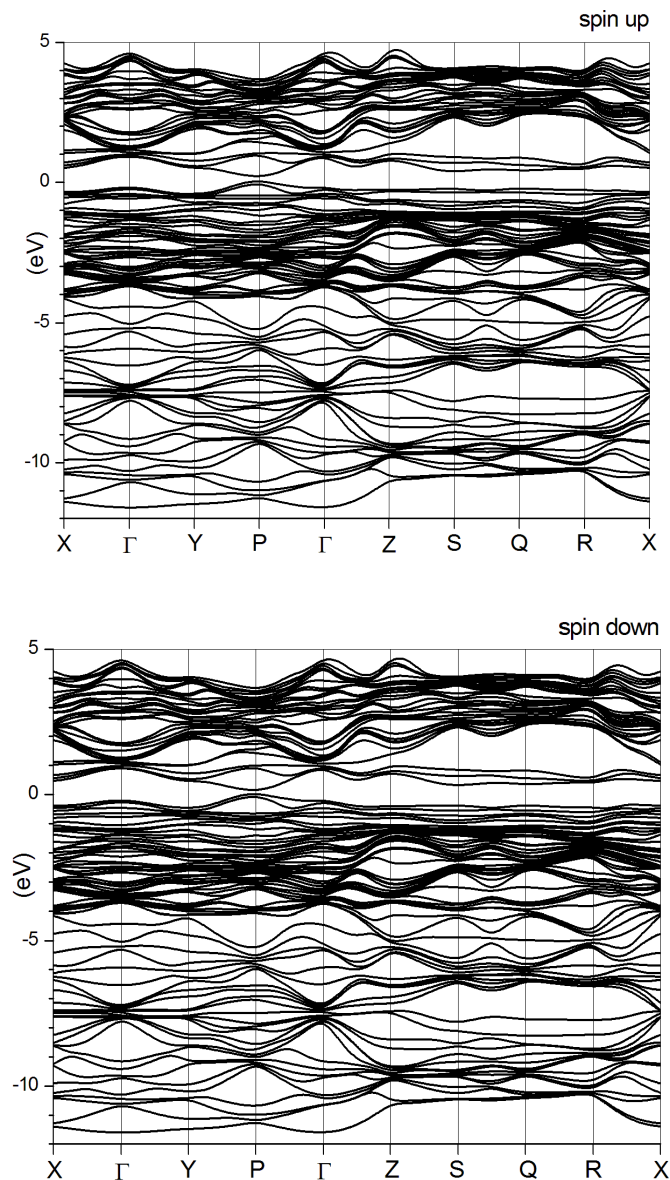


Рис. 3.14. Електронні енергетичні стани з врахуванням спіну для суперкоміррки  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{Fe}_1$ , знайдені без сильної кореляції 3d-електронів.



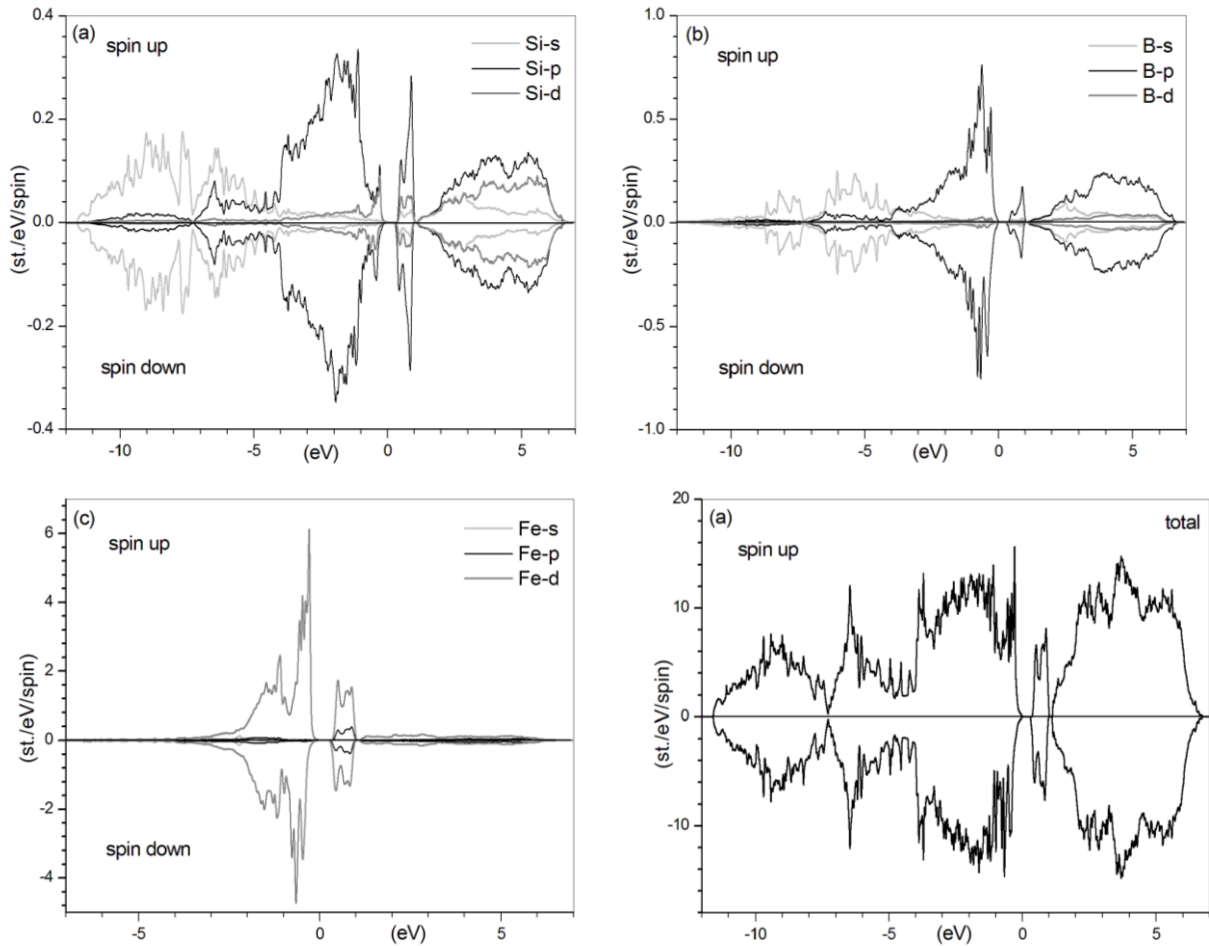


Рис. 3.15. Часткова та повна електронна DOS із врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{Fe}_1$ , знайдена без сильної кореляції 3d-електронів.

Електронні DOS, представлені на рис. 3.15, показують, що верхня частина валентної зони заповнена Si p, B p і Fe 3d станами. Загальна DOS демонструє невелику асиметрію, що вказує на малий магнітний момент у суперкомірці, а саме  $0,20 \mu_B$ .

*Атоми Si заміщені атомами B і Fe з сильною кореляцією 3d-електронів.* Електронні стани, показані на рис. 3.16, підтверджують, що матеріал  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{Fe}_1$  виявляє напівпровідникові властивості для обох спінових орієнтацій. Ширина забороненої зони, знайдена без сильної кореляції електронів Fe 3d, дорівнює  $0,38 \text{ eV}$  і  $0,29 \text{ eV}$  для електронів зі спіном вгору і спином вниз відповідно.

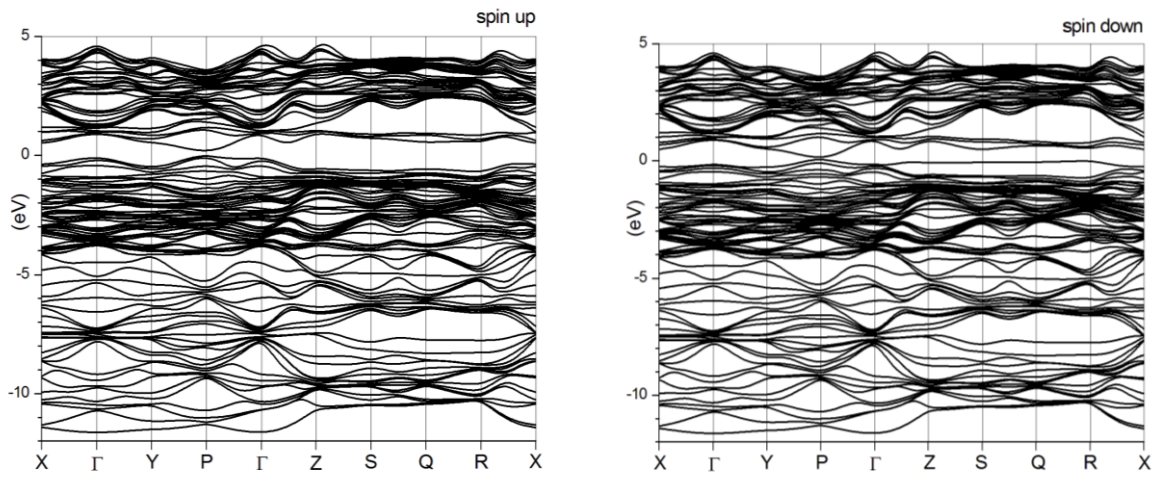


Рис. 3.16. Електронні енергетичні стани із врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{30}\text{V}_1\text{Fe}_1$ , знайдені з сильною кореляцією 3d електронів Fe.

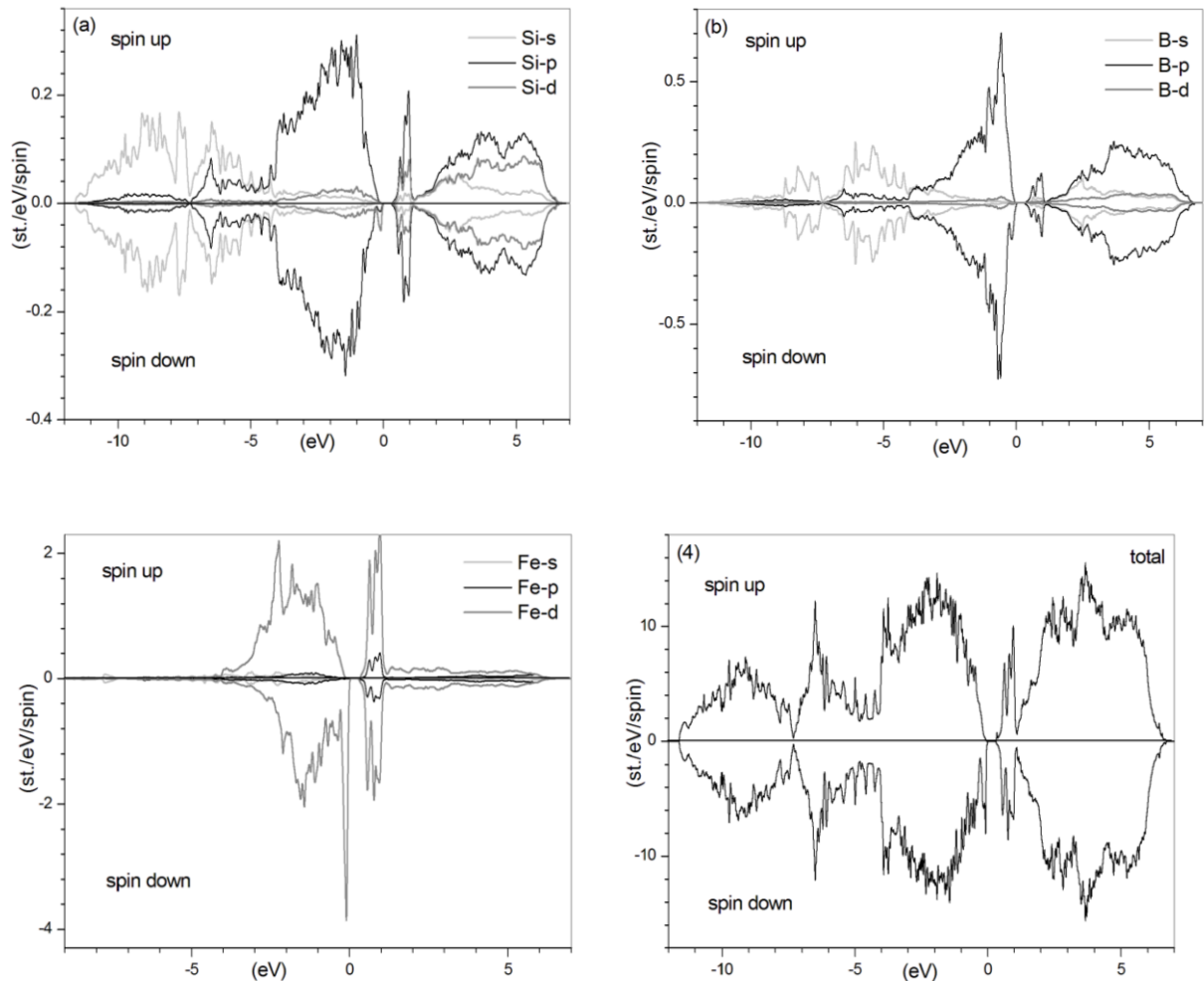


Рис. 3.17. Часткова та повна електронна DOS врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{30}\text{V}_1\text{Fe}_1$ , знайдена з сильними кореляціями 3d-електронів Fe.

Електронні DOS, представлені на рис. 3.17, показують, що верхня частина валентної зони заповнена Si p, B p і Fe 3d станами. Загальна DOS демонструє невелику асиметрію, що вказує на малий магнітний момент у суперкомірці, а саме  $0,30 \mu_B$ .

Атоми Si заміщені на атоми B і Mn, без врахування кореляцій 3d-електронів Mn. Рівень Фермі електронів зі спіном вниз лежить всередині забороненої щілини, а для протилежного спіна — всередині валентної зони. Електронні енергії, показані на рис. 3.18, підтверджують, що матеріал  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{Mn}_1$  є напівпровідником з непрямою щілиною,  $\varepsilon_g = 0,38$  eV, для спіну вниз. Для спіну вгору характерна непряма псевдощілина  $0,42$  eV.

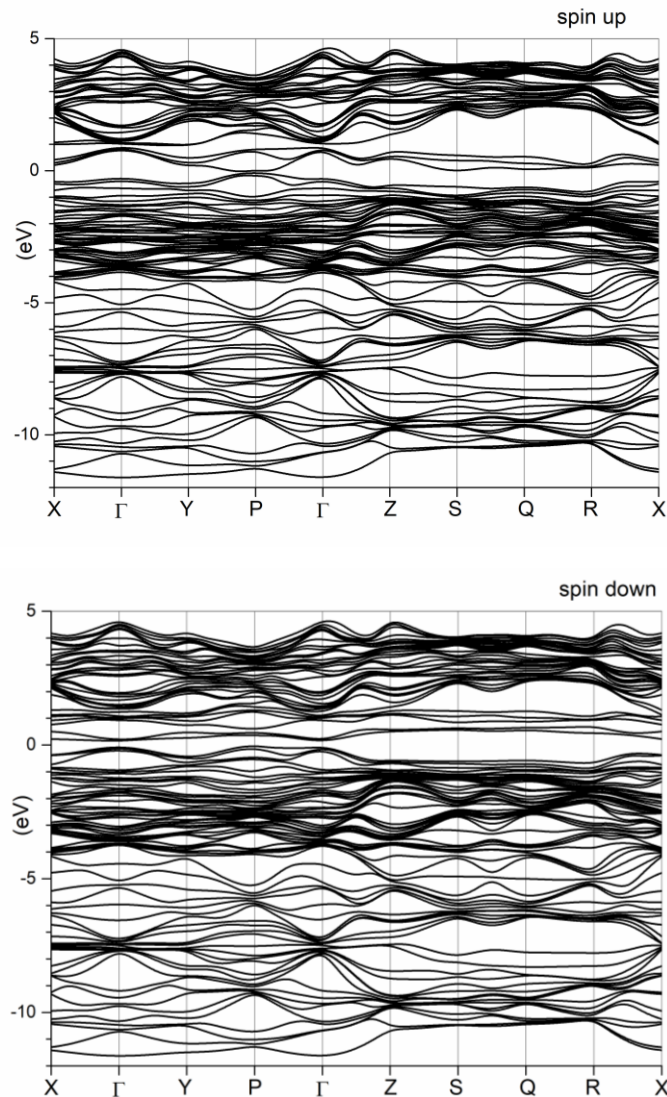


Рис.3.18. Електронні енергетичні стани із врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{Mn}_1$ , знайдені без сильної кореляції 3d електронів Mn.

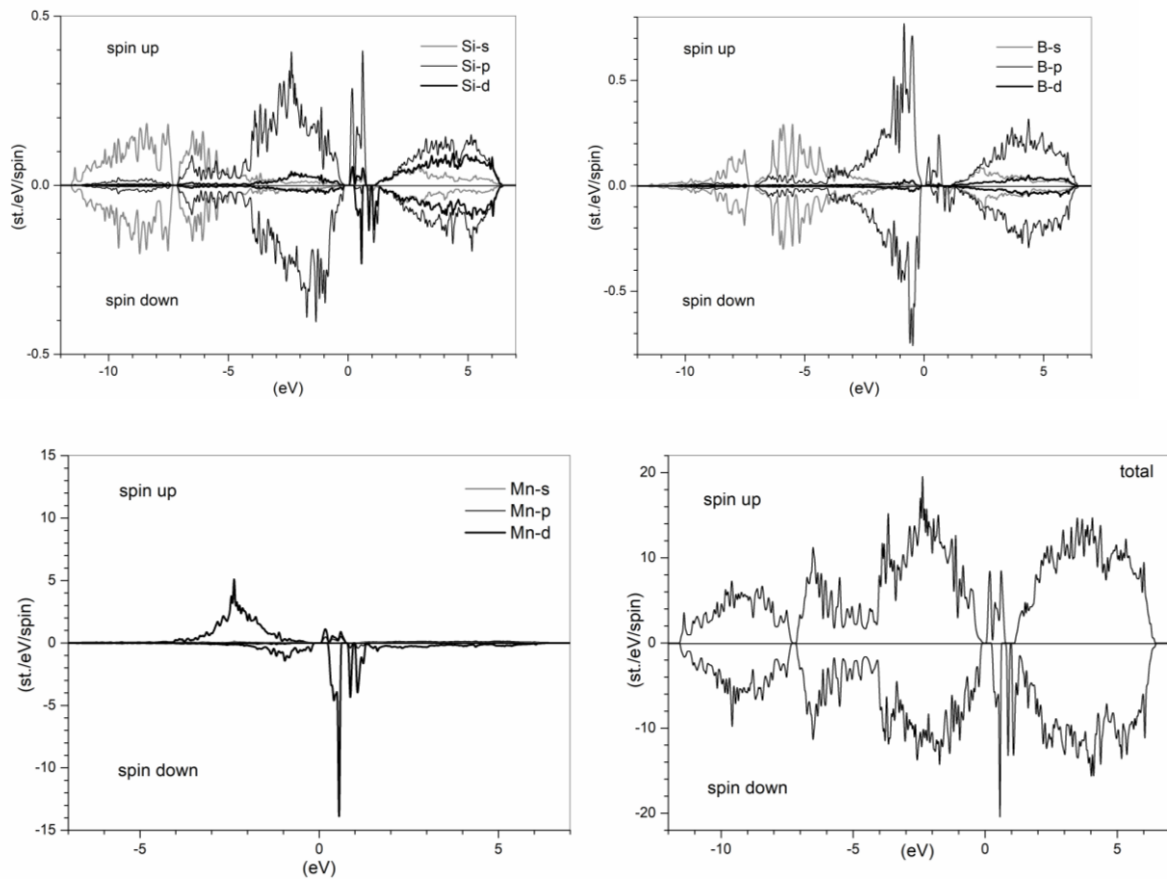


Рис.3.19. Часткова та повна електронна DOS із врахуванням спіну для  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{Mn}_1$ , знайдена без сильних кореляцій 3d-електронів Mn.

Електронні DOS, представлені на рис. 3.19, показують, що верхня частина валентної зони зайнята Si p, B p і Mn 3d-станами. Асиметрія часткової та повної DOS вказує на ненульовий магнітний момент суперкомірки, який дорівнює  $2,53 \mu_B$ .

Атоми Si заміщені атомами B і Mn, з врахуванням кореляцій 3d-електронів Mn. Рівень Фермі електронів зі спіном вниз лежить всередині забороненої зони, а для протилежного спіна — всередині валентної зони. Електронні енергії, показані на рис. 3.20, підтверджують, що матеріал  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{Mn}_1$  є прямозонним напівпровідником для станів зі спіном вниз, з  $\varepsilon_g = 0,84$  eV. Електронні стани з протилежним спіном характеризуються непрямою псевдощільною  $0,02$  eV.

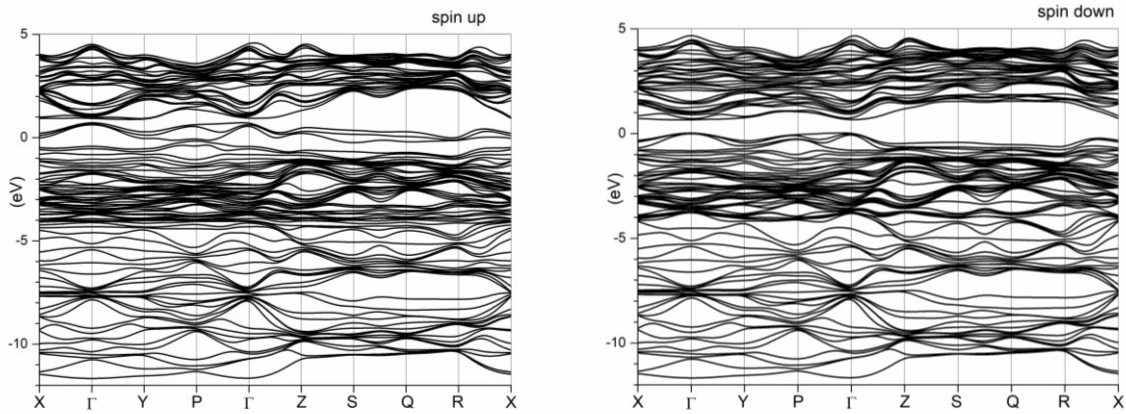


Рис. 3.20. Електронні енергетичні стани з врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{Mn}_1$  із сильною кореляцією 3d електронів Mn.

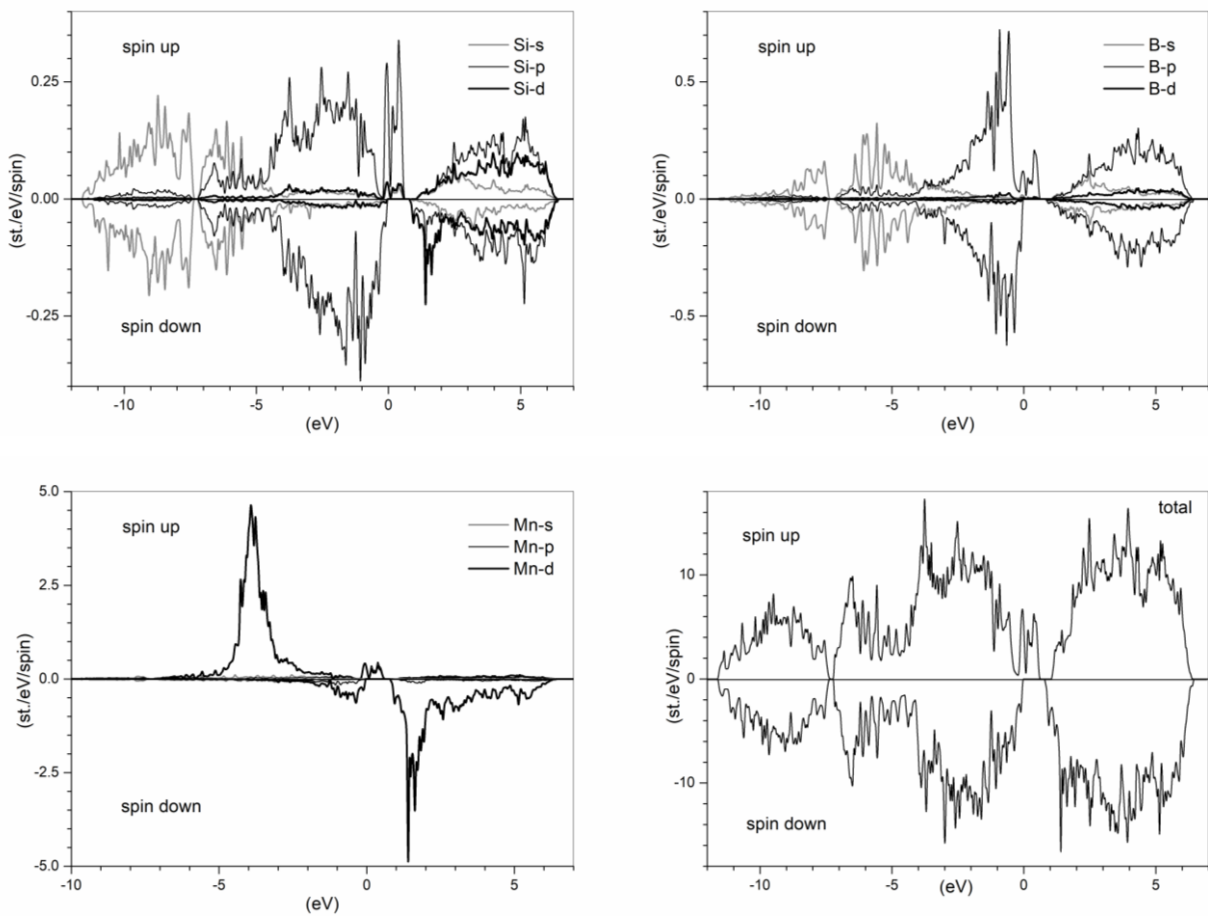


Рис. 3.21. Часткова та повна електронна DOS із врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{Mn}_1$  із сильними кореляціями 3d електронів Mn.

Електронні DOS, представлені на рис. 3.21, показують, що верхня частина валентної зони заповнена Si p, B p і Mn 3d станами. Часткова та повна DOS виявляють спін-асиметрію, що вказує на відмінний від нуля магнітний момент у суперкомірці, що дорівнює  $3,45 \mu_B$ .

Атоми *Si* заміщені на атоми *B* і *Cr*, без врахування кореляцій *3d*-електронів. Як видно з рис. 3.22, для спіну вгору рівень Фермі лежить всередині забороненої зони, ближче до вершини валентної. Для спіну вниз рівень Фермі перетинає дисперсійні криві у валентній зоні. Електронні енергії, показані на рис. 3.22, підтверджують, що матеріал  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{Cr}_1$  виявляє напівпровідникові властивості для орієнтації спіна вгору. Ширина забороненої зони, знайдена без сильної кореляції *3d* електронів *Cr*, дорівнює 0,55 еВ для спіну вгору, тоді як для спіну вниз псевдощілина становить 0,72 еВ.

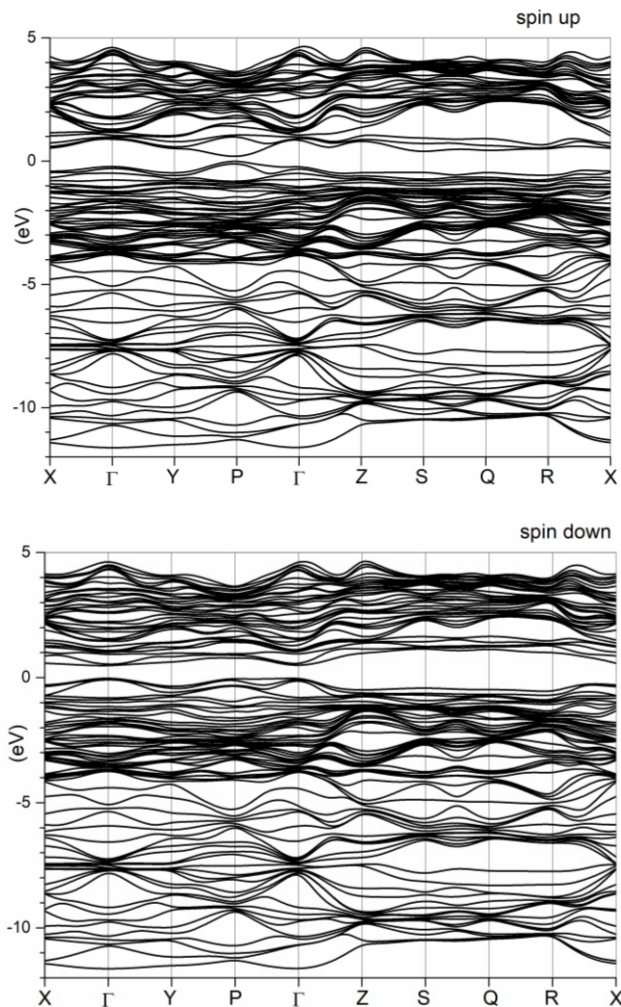


Рис. 3.22. Електронні енергетичні стани з врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{Cr}_1$ , знайдені без сильної кореляції *3d*-електронів.

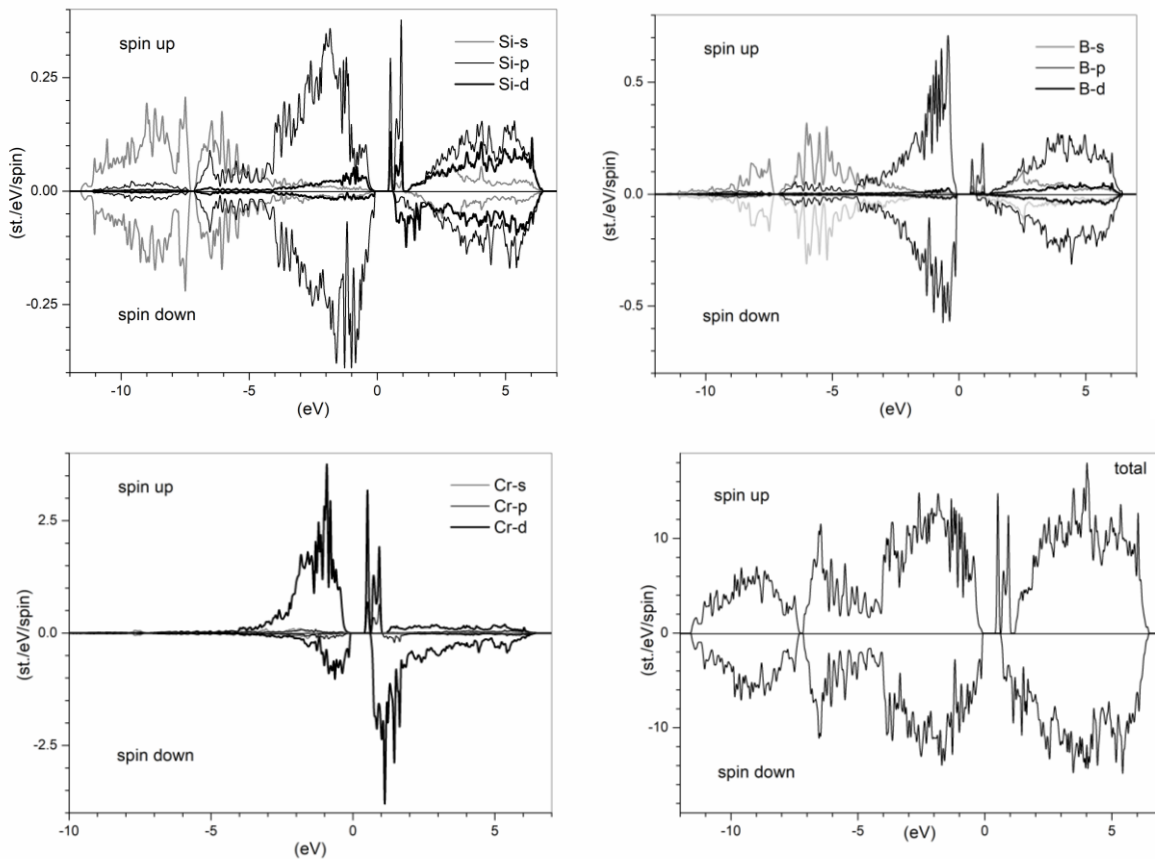


Рис. 3.23. Часткова та повна електронна DOS із врахуванням спіну для суперкомірці  $\text{Si}_{30}\text{V}_1\text{Cr}_1$ , знайдена без сильної кореляції 3d-електронів.

Електронні DOS, представлені на рис. 3.23, показують, що у верхній частині валентної зони знаходяться стани Si p, B p та Cr 3d відповідно. Повна та часткова DOS демонструють асиметрію, що вказує на магнітний момент у суперкомірці  $2,37 \mu_B$ .

*Атоми Si заміщені атомами B і Cr, з врахуванням кореляцій 3d-електронів.* Рівень Фермі для електронів зі спіном вгору лежить всередині забороненої щілини, а для протилежного спіна — всередині валентної зони. Електронні енергії, показані на рис. 29, підтверджують, що матеріал  $\text{Si}_{30}\text{V}_1\text{Cr}_1$  є прямозонним напівпровідником для спіну вгору з  $\varepsilon_g = 0,70$  eV. Для спіну вниз матеріал характеризується непрямою псевдощілиною  $0,78$  eV.

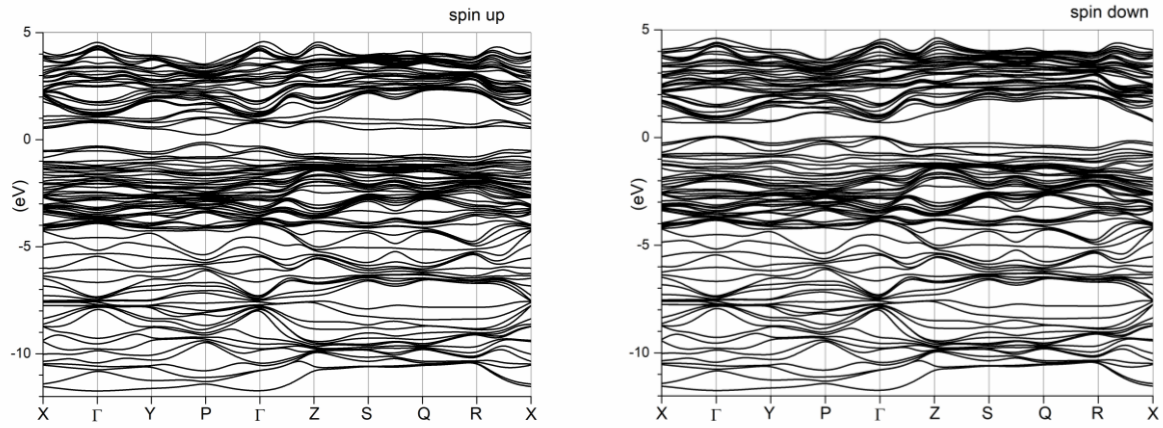


Рис. 3.24. Електронні енергетичні стани з врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{30}\text{V}_1\text{Cr}_1$ , знайдені з корельованими електронами Cr 3d.

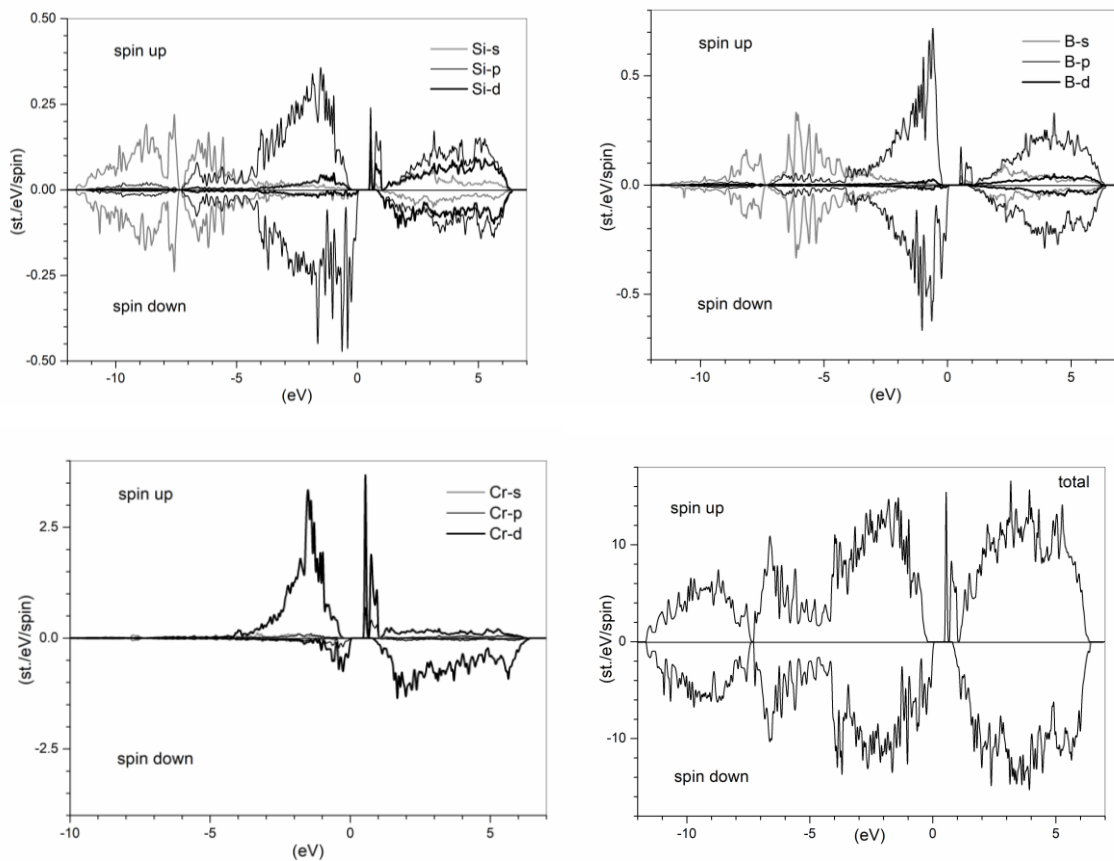


Рис. 3.25. Часткова та повна електронна DOS із врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{30}\text{V}_1\text{Cr}_1$ , знайдена з кореляціями 3d електронів Cr.

Електронні DOS, представлені на рис. 3.25, показують, що у верхній частина валентної зони знаходяться Si p, B p і Cr 3d. Часткова та повна DOS демонструють асиметрію, що вказує на відмінний від нуля магнітний момент у суперкомірці, що дорівнює  $2,81 \mu_B$ .



*Атоми Si заміщені атомами B і V, без кореляції 3d-електронів.*

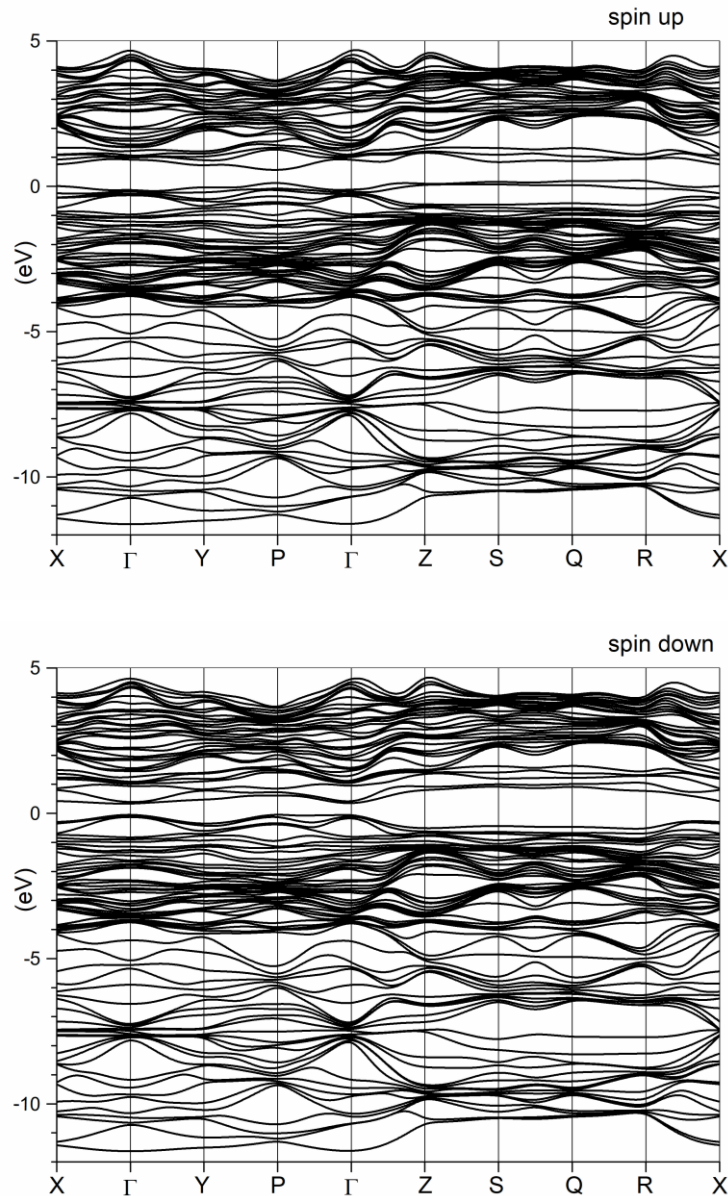


Рис. 3.26. Електронні енергетичні стани з врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{V}_1$ , знайдені без врахування кореляції 3d-електронів.

Електронні енергії, показані на рис. 3.26, підтверджують, що матеріал  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{V}_1$  поводить себе як напівпровідник для орієнтації спіну вниз. Непряма псевдощілина, знайдена без сильної кореляції електронів V 3d зі спіном вгору, дорівнює 0,67 еВ. Для спіну вниз матеріал виявляє пряму заборонену зону 0,61 еВ. Для електронів зі спіном вгору рівень Фермі локалізований у верхній частині валентної зони. Для електронів зі спіном вниз рівень Фермі

розташований всередині забороненої зони, трохи вище вершини валентної зони.

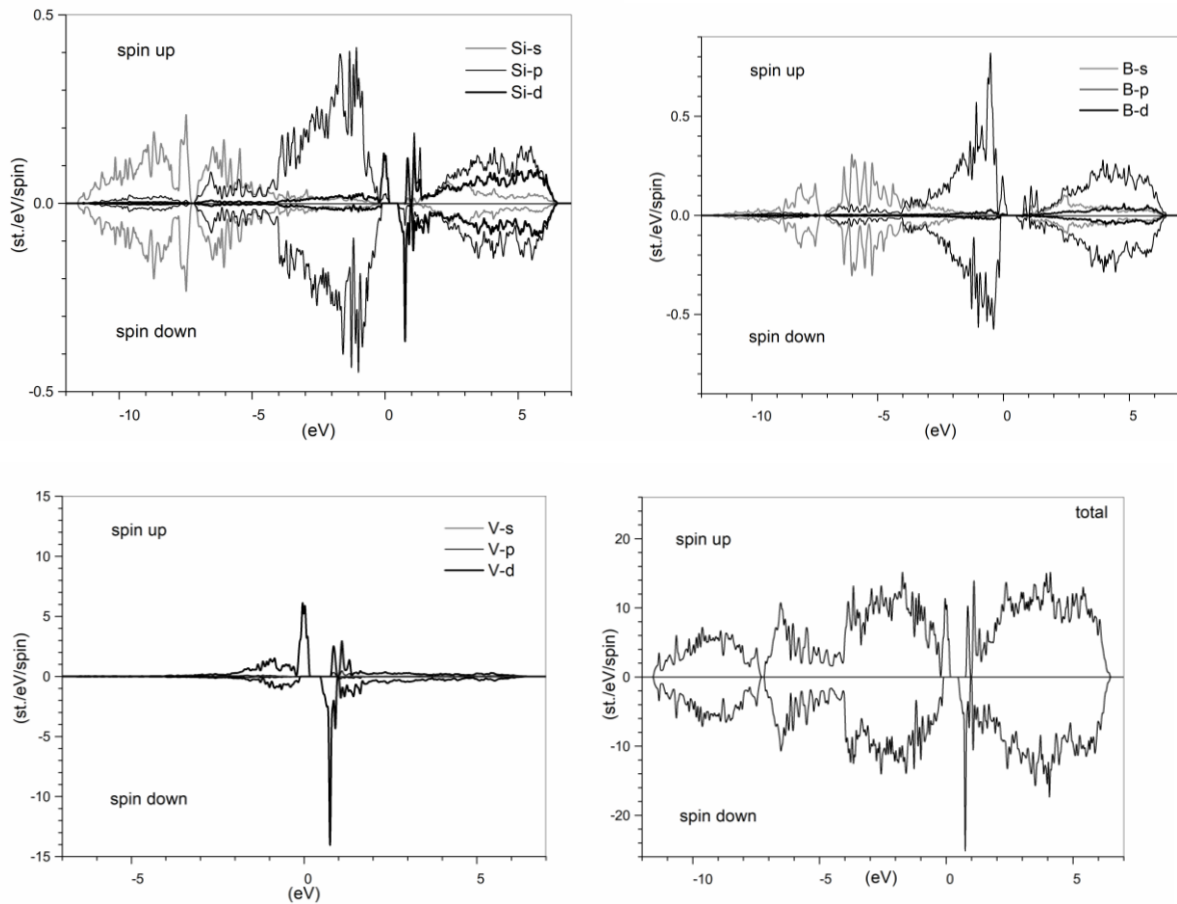


Рис. 3.27. Часткова та повна електронна DOS із врахуванням спіну для суперкомірці  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{V}_1$ , знайдена без сильної кореляції 3d-електронів.

Електронна DOS, представлений на рис. 3.27, показує, що верхня частина валентної зони представлена станами Si p, B p і V 3d. Часткова та повна DOS демонструють асиметрію, що вказує на магнітний момент у суперкомірці, а саме  $1,15 \mu_B$ .

*Атоми Si заміщені на атоми B і V, з врахуванням кореляцій 3d електронів.*

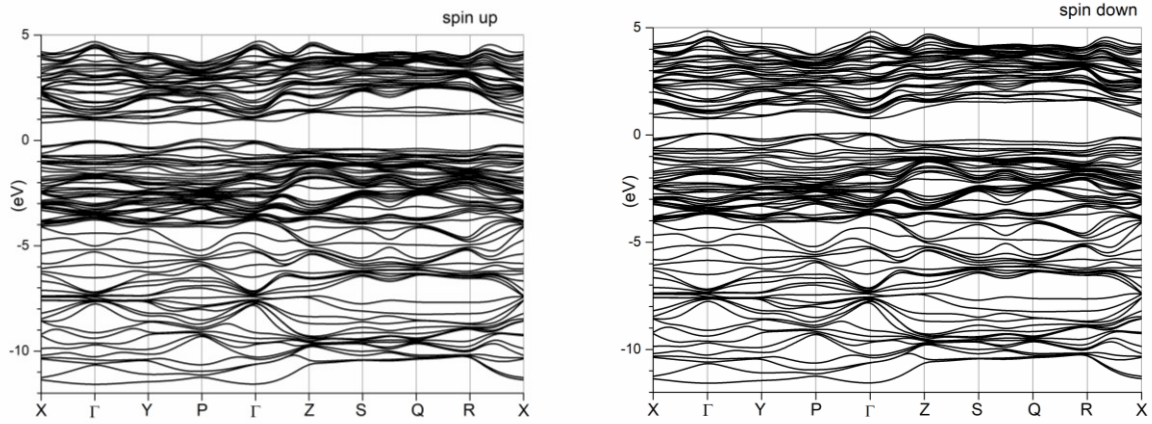


Рис. 3.28. Електронні енергетичні стани з врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{V}_1$ , знайдені з сильною кореляцією V 3d електронів.

Електронні енергії, показані на рис. 3.28, підтверджують, що матеріал  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{V}_1$  є прямозонним напівпровідником для спіну з шириною забороненої зони 1,01 еВ. Стани зі спінами вниз характеризуються псевдощільною 0,84 еВ.

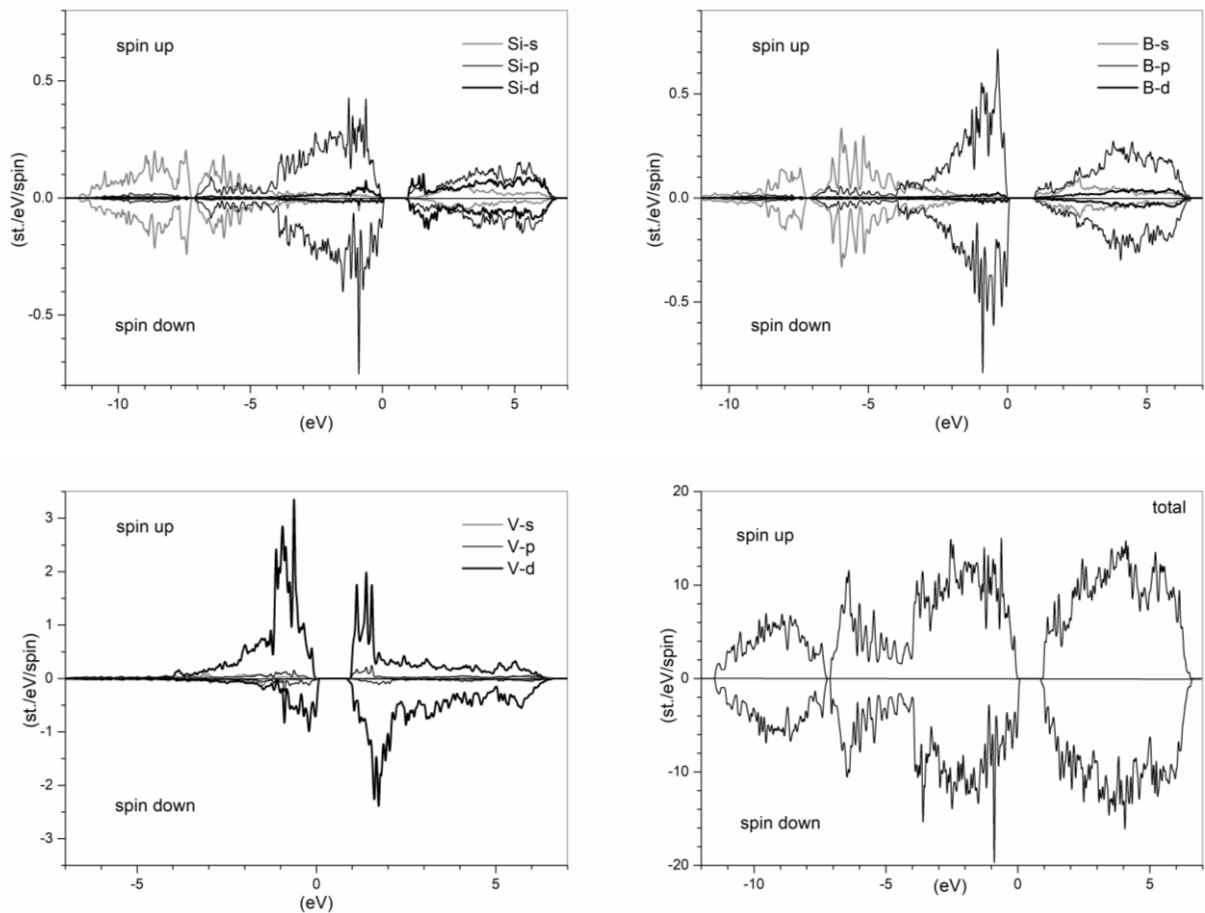


Рис. 3.29. Часткова та повна електронна DOS із врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{V}_1$ , знайдена з сильними кореляціями V 3d електронів.

Електронні DOS, представлені на рис. 3.29, показують, що верхня частина валентної зони заповнена Si p, B p і V 3d станами. Часткова та повна DOS демонструють асиметрію, що вказує на магнітний момент у суперкомірці, а саме  $2,16 \mu_B$ .

### 3.2.3. Електронна структура кристалів на основі суперкомірок кремнію, сформованих за вакансійним механізмом домішки

*Атоми Si заміщені атомами B і Fe, без вакансії кремнію.*

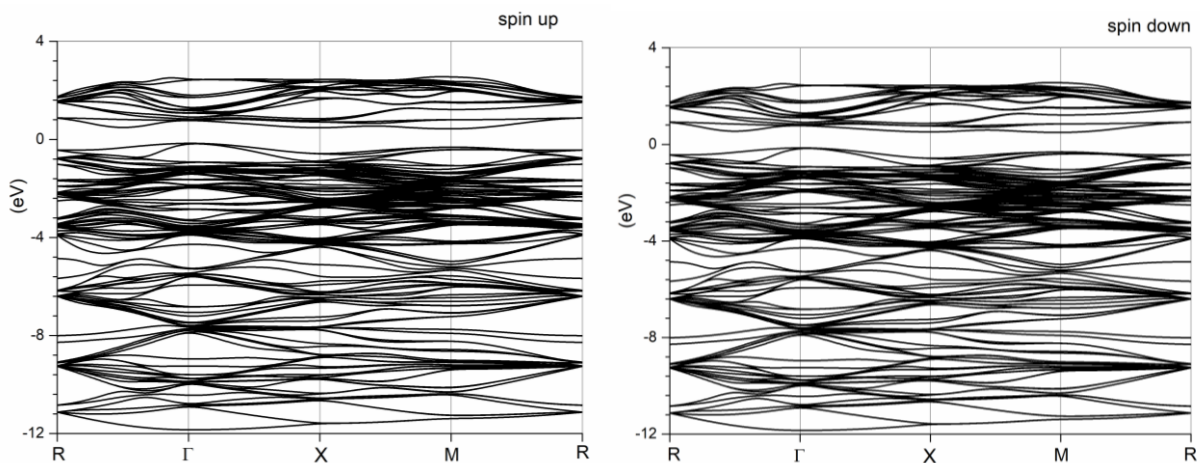


Рис. 3.30. Електронні енергетичні стани із врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{62}\text{B}_1\text{Fe}_1$ , знайдені без вакансії кремнію.

Електронні енергії, показані на рис. 3.30, підтверджують, що матеріал  $\text{Si}_{62}\text{B}_1\text{Fe}_1$  виявляє напівпровідникові властивості для обох спінових орієнтацій. Мінімальна пряма ширина забороненої зони, розташована в k-точці M  $(0,5,0,5,0,0)$  в зоні Бріллюена, дорівнює 0,78 eV і 0,81 eV для електронів зі спіном вгору і спіном вниз відповідно [122]. Фундаментальна непряма ширина забороненої зони (ГМ) дорівнює 0,61 та 0,64 eV для спіну вгору та спину вниз відповідно.

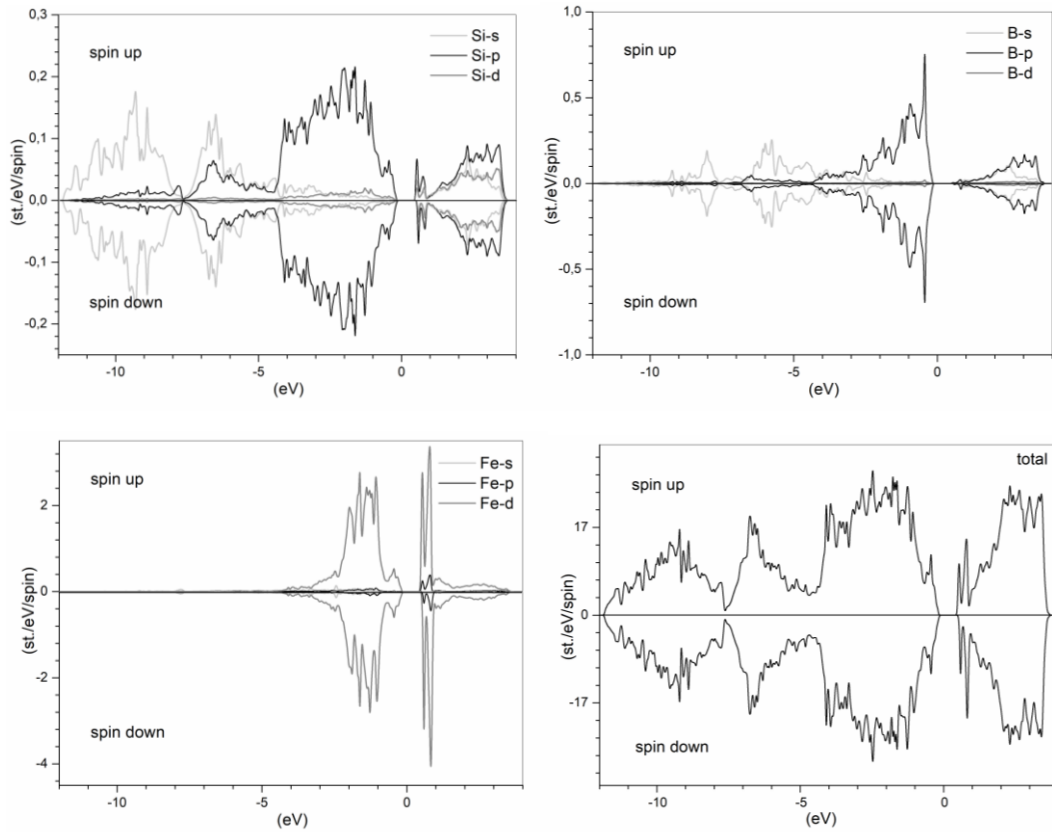


Рис. 3.31. Часткова та повна електронна DOS із врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{62}\text{B}_1\text{Fe}_1$ , знайдена без вакансії кремнію.

Електронні DOS, представлені на рис. 3.31, показують, що верхня частина валентної зони заповнена Si p, B p і Fe 3d станами. Загальна DOS демонструє невелику асиметрію, що вказує на малий магнітний момент у суперкомірці, а саме  $0,03 \mu_B$ .

*Атоми Si заміщені на атоми B і Fe, з вакансією кремнію.*

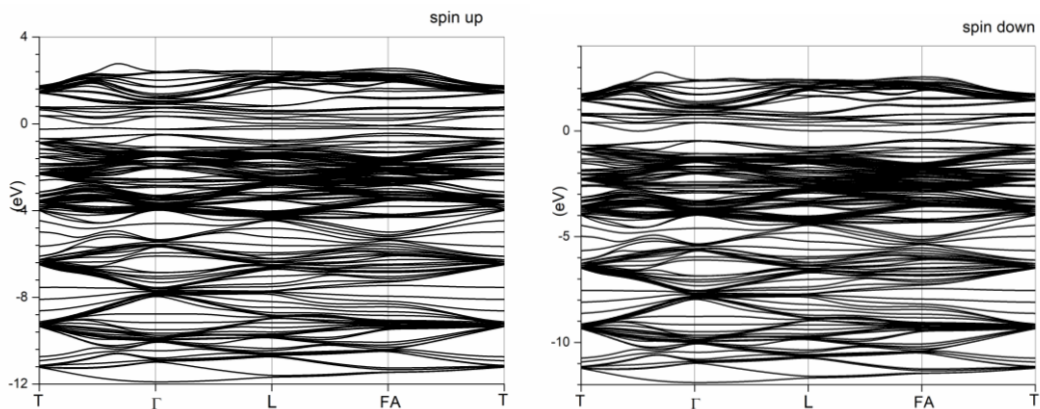


Рис. 3.32. Електронні енергетичні стани з врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{61}\text{B}_1\text{Fe}_1$ , знайдені з вакансією кремнію.

Електронні енергії, показані на рис. 3.32, підтверджують, що матеріал  $\text{Si}_{61}\text{B}_1\text{Fe}_1$  виявляє металеві властивості для обох спінових орієнтацій. Фактично рівень Фермі перетинає дисперсійні криві в зоні провідності для обох орієнтацій спінів. Знайдені псевдощіли з сильною кореляцією електронів Fe 3d, що дорівнює 0,17 eV і 0,29 eV для електронів зі спіном вгору і спіном вниз відповідно.

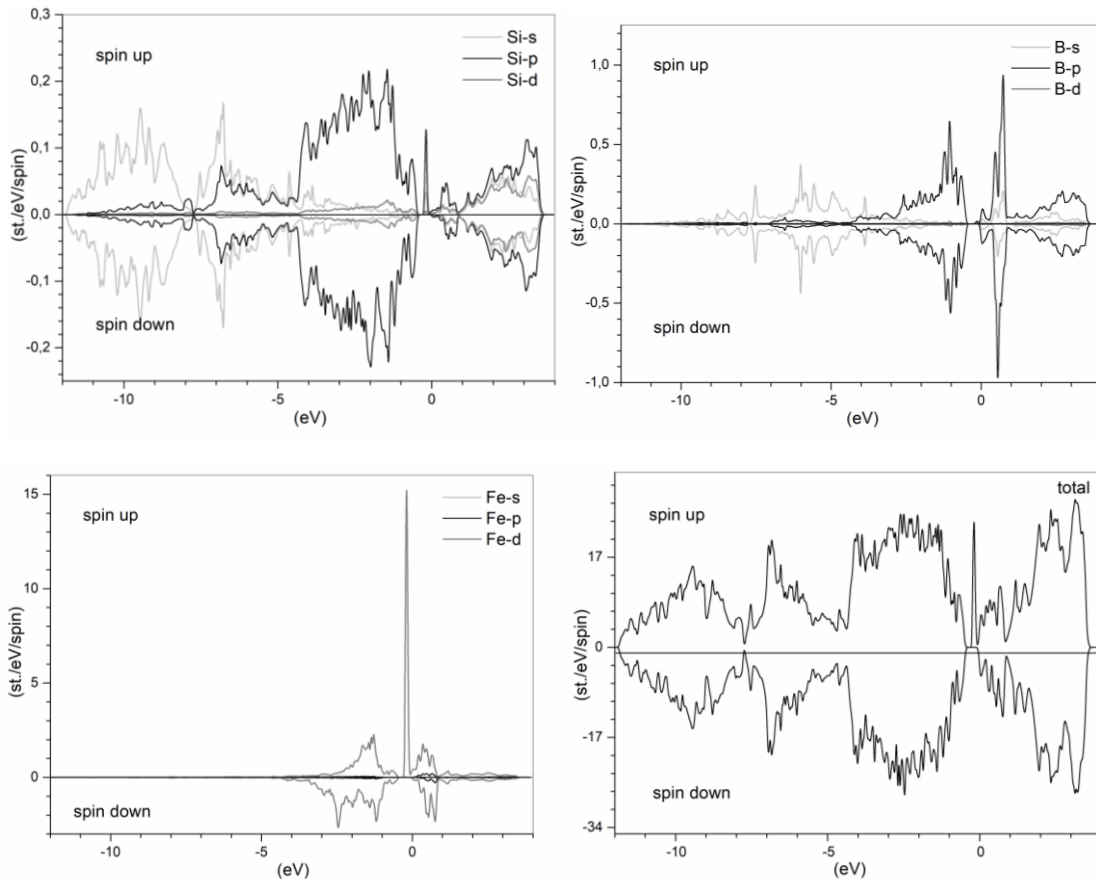


Рис. 3.33. Часткова та повна електронна DOS з врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{61}\text{B}_1\text{Fe}_1$ , знайдена з вакансією кремнію.

Електронні DOS, представлені на рис. 3.33, показують, що верхня частина валентної зони заповнена Si p, B p і Fe 3d станами. Загальна DOS демонструє невелику асиметрію, що вказує на малий магнітний момент у суперкомірці, а саме  $0,46 \mu_B$ .

*Атоми Si заміщені атомами B і Co, без вакансії кремнію.*

Електронні енергії, показані на рис. 3.34, підтверджують, що матеріал  $\text{Si}_{62}\text{B}_1\text{Co}_1$  виявляє напівпровідникові властивості для обох спінових орієнтацій.

Мінімальна пряма ширина забороненої зони, розташована в к-точці М (0,5,0,5,0,0) в зоні Бріллюена, дорівнює 0,481 еВ і 0,483 еВ для електронів зі спіном вгору і спином вниз відповідно. Фундаментальна непряма ширина забороненої зони (ГМ) дорівнює 0,362 та 0,364 еВ для спіну вгору та спіну вниз відповідно.

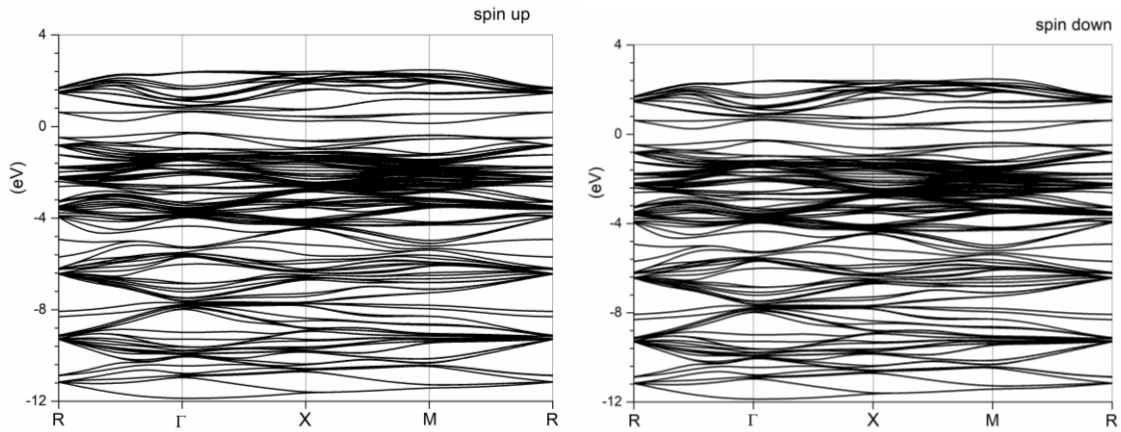


Рис. 3.34. Електронні енергетичні стани із врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{62}\text{V}_1\text{Co}_1$ , знайдені без вакансії кремнію.

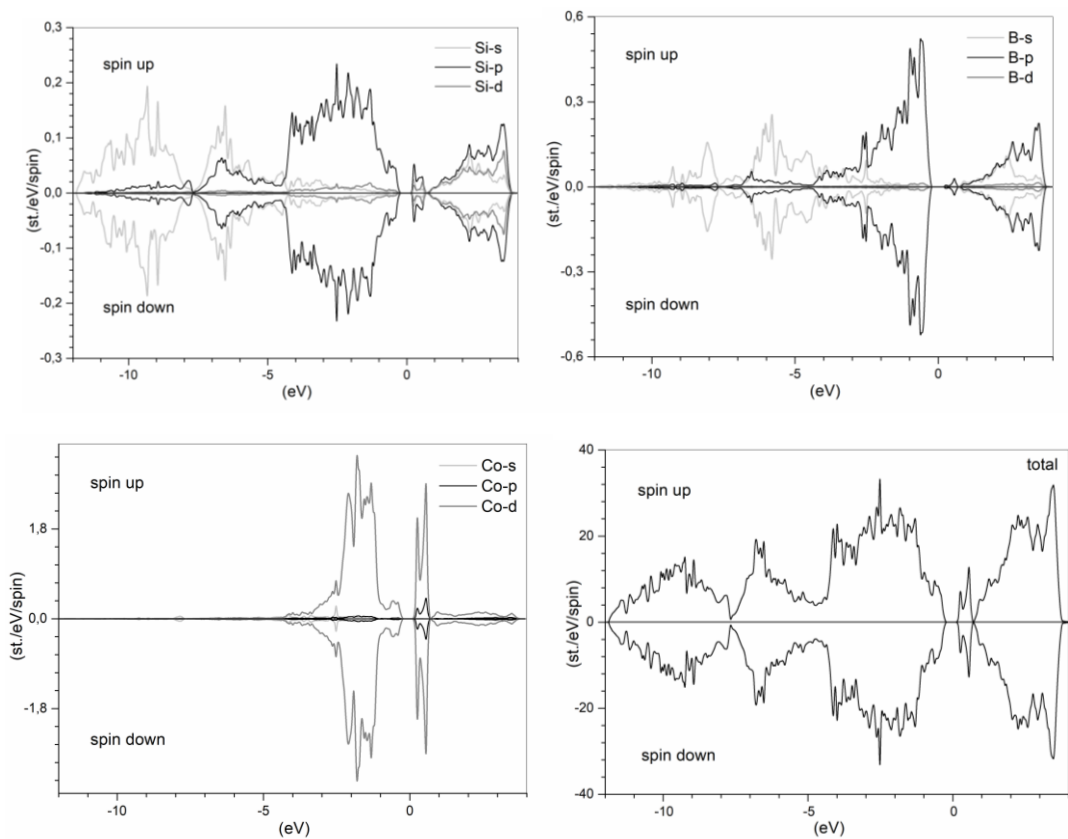


Рис. 3.35. Часткова та повна електронна DOS із врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{62}\text{V}_1\text{Co}_1$ , знайдена без вакансії кремнію.

Електронні DOS, представлені на рис. 3.35, показують, що верхня частина валентної зони заповнена станами Si p, B p та Co 3d. Загальна DOS демонструє асиметрію, що вказує на дуже малий магнітний момент у суперкомірці, що дорівнює  $0,002 \mu_B$ .

*Атоми Si заміщені атомами B і Co, з вакансією кремнію.*

Електронні енергії, показані на рис. 3.36, підтверджують, що матеріал  $\text{Si}_{61}\text{V}_1\text{Co}_1$  виявляє металеві властивості для обох спінових орієнтацій. Фактично рівень Фермі перетинає дисперсійні криві в зоні провідності для обох орієнтацій спінів. Знайдені псевдощіли з сильною кореляцією електронів Fe 3d, що дорівнює 0,34 eV, для електронів зі спіном вгору і спином вниз.

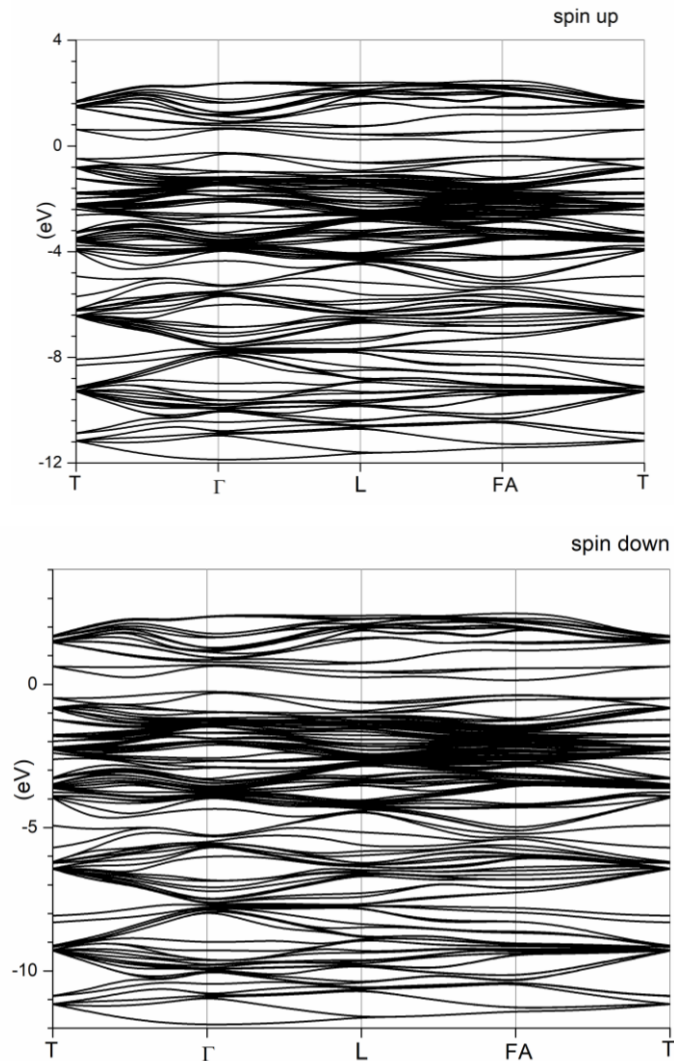


Рис. 3.36. Електронні енергетичні стани з врахуванням спіну для суперкоміррки  $\text{Si}_{61}\text{V}_1\text{Co}_1$ , знайдені з вакансією кремнію.



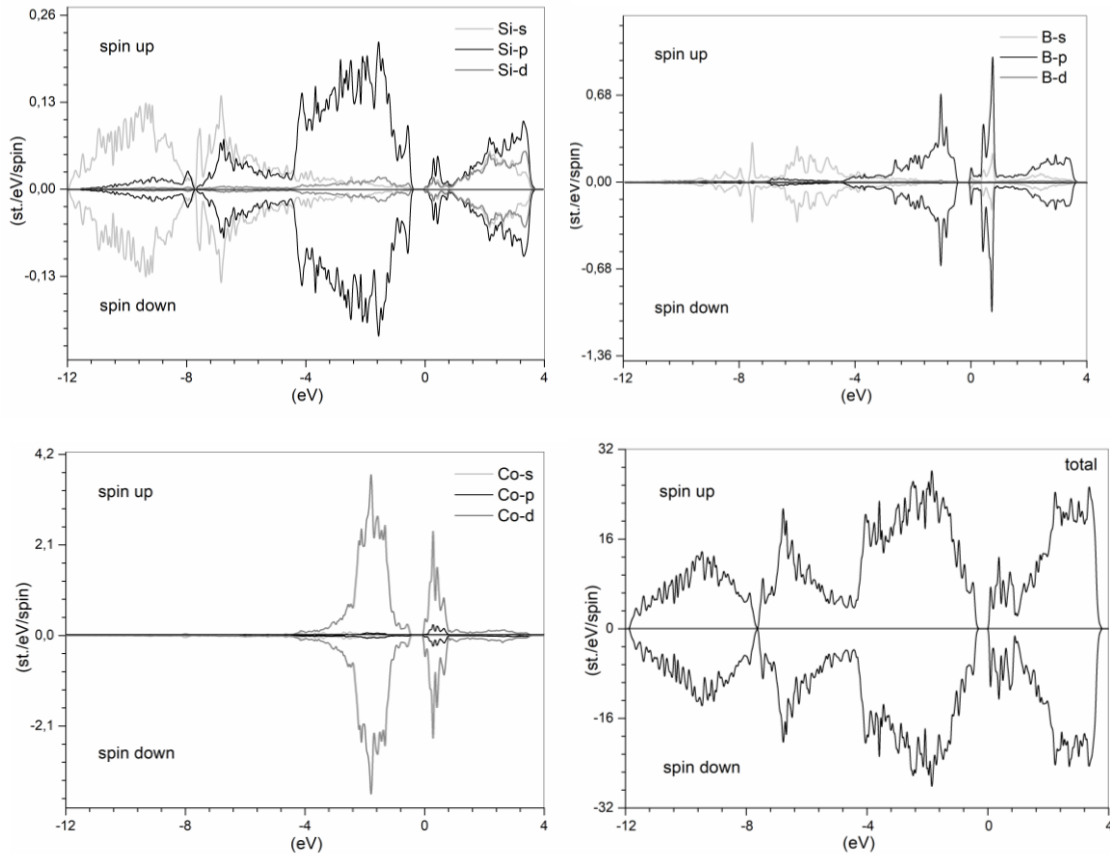


Рис. 3.37. Часткова та повна електронна DOS із врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{61}\text{V}_1\text{Co}_1$ , знайдена з ваканією кремнію.

Електронні DOS, представлені на рис. 3.37, показують, що верхня частина валентної зони заповнена станами Si p, B p та Co 3d. Загальна DOS демонструє симетрію, що вказує на невеликий магнітний момент у суперкомірці, що дорівнює  $0,02 \mu_B$ .

*Атоми Si замінені на атоми B і Ni, без вакансії кремнію.*

Електронні енергії, показані на рис. 3.38, підтверджують, що матеріал  $\text{Si}_{62}\text{V}_1\text{Ni}_1$  виявляє металеві властивості для орієнтації спіна вгору. Матеріалом для станів зі спіном вниз є напівпровідник з оптичною забороненою зоною  $0,52 \text{ eV}$ , розташований у M k-точці в зоні Бріллюена. Фундаментальна щілина для спіну вниз є непрямою (ГМ) і дорівнює  $0,38 \text{ eV}$ .

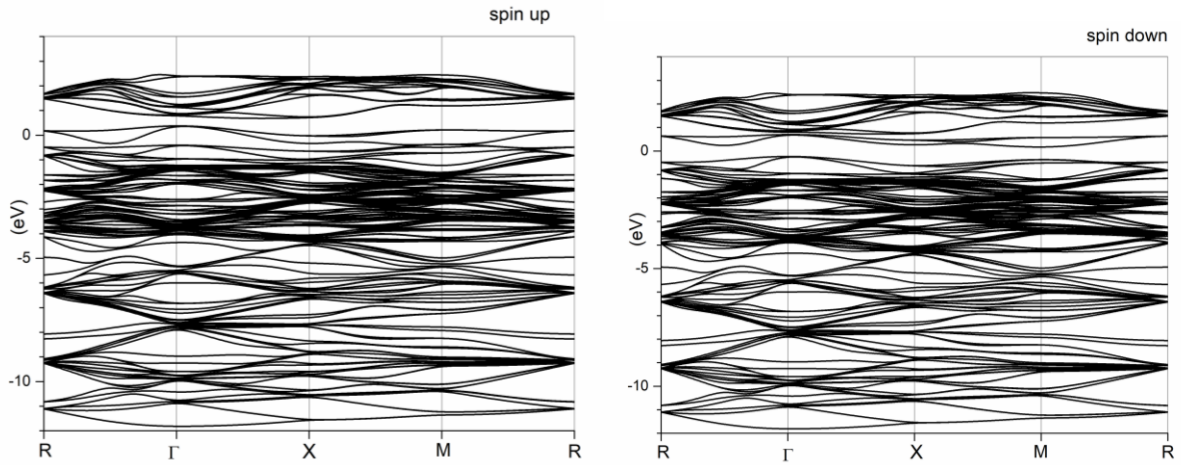


Рис. 3.38. Електронні енергетичні стани із врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{62}\text{B}_1\text{Ni}_1$ , знайдені без вакансії кремнію.

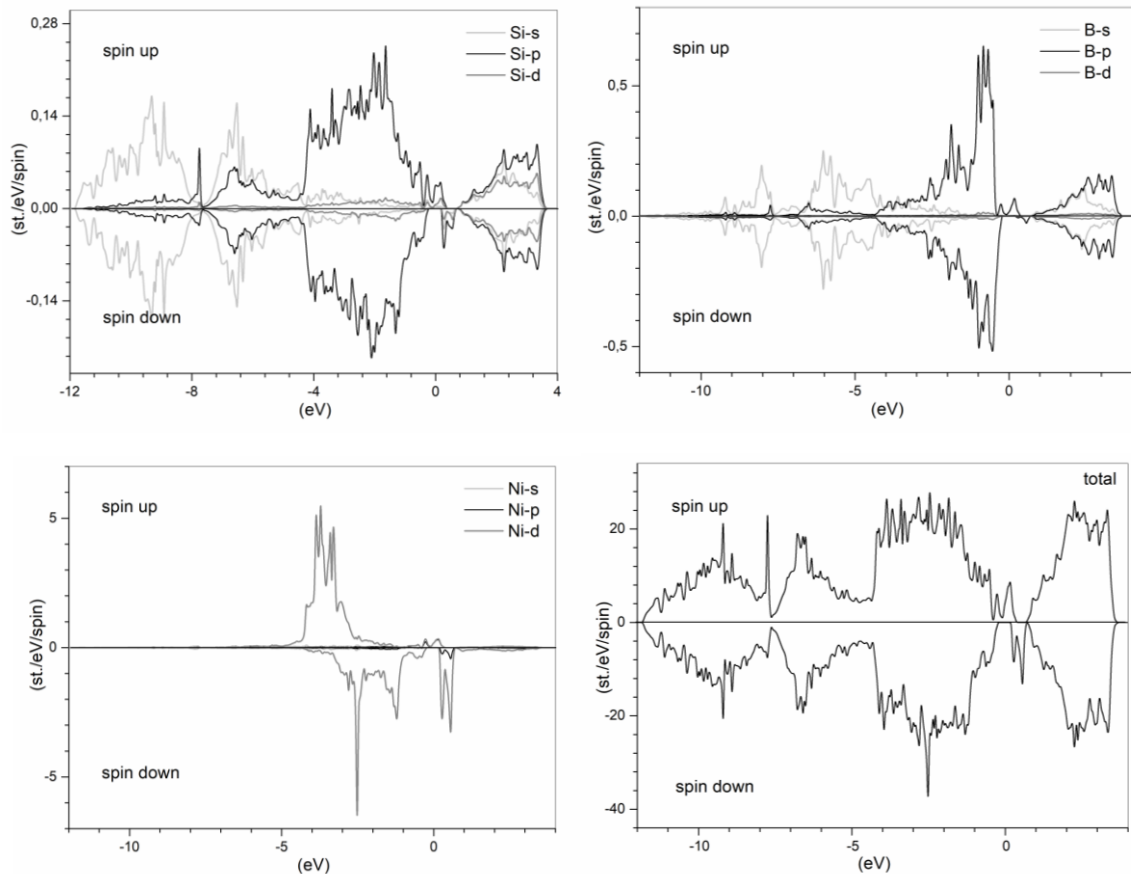


Рис. 3.39. Часткова та повна електронна DOS із врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{62}\text{B}_1\text{Ni}_1$ , знайдена без вакансії кремнію.

Електронні DOS, представлені на рис. 3.39, показують, що верхня частина валентної зони заповнена станами Si p, B p і Co 3d. Загальна DOS має

асиметрію, що вказує на відмінний від нуля магнітний момент у суперкомірці, що дорівнює  $1,11 \mu_B$ , значна частина якого ( $1,01 \mu_B$ ) локалізована на атомі Ni.

*Атоми Si заміщені на атоми B і Ni, та вакансія кремнію.*

Електронні енергії, показані на рис. 3.40, підтверджують, що матеріал  $\text{Si}_{61}\text{B}_1\text{Ni}_1$  виявляє металеві властивості для обох орієнтацій спінів. Псевдощілина для станів зі спіном вниз дорівнює  $0,34 \text{ eV}$ .

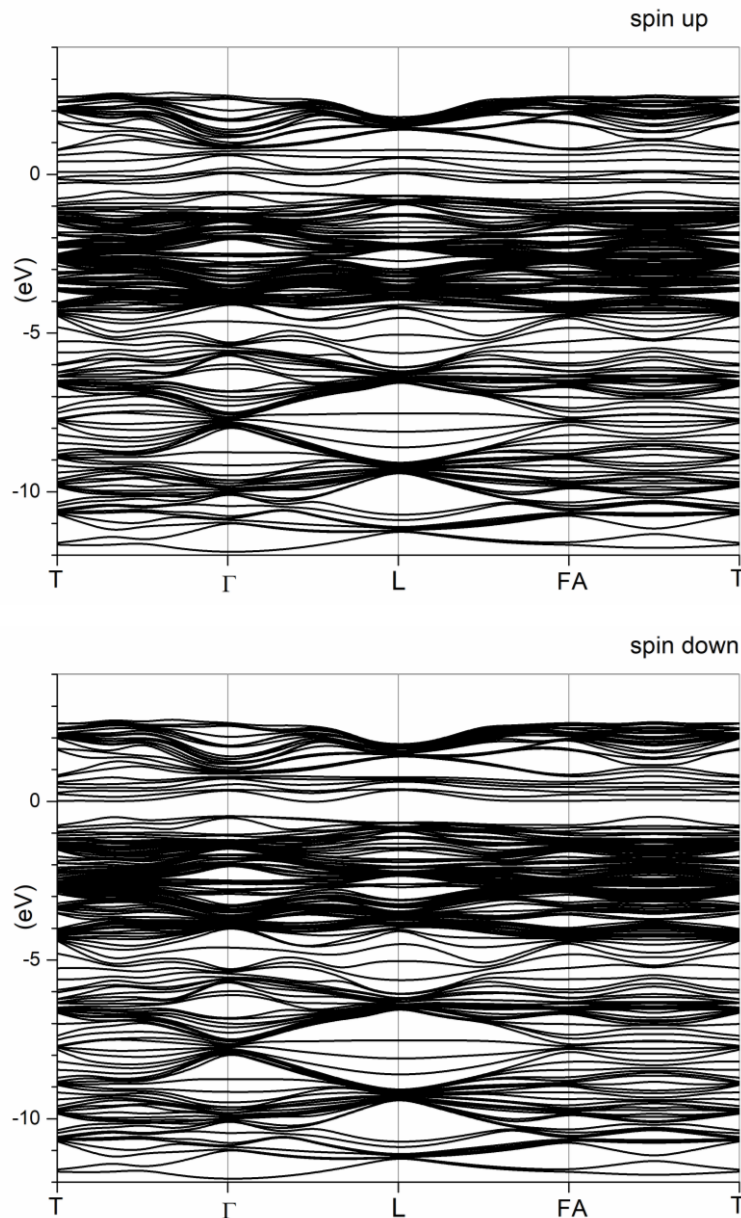


Рис. 3.40. Електронні енергетичні стани із врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{61}\text{B}_1\text{Ni}_1$ , знайдені з вакансією кремнію.

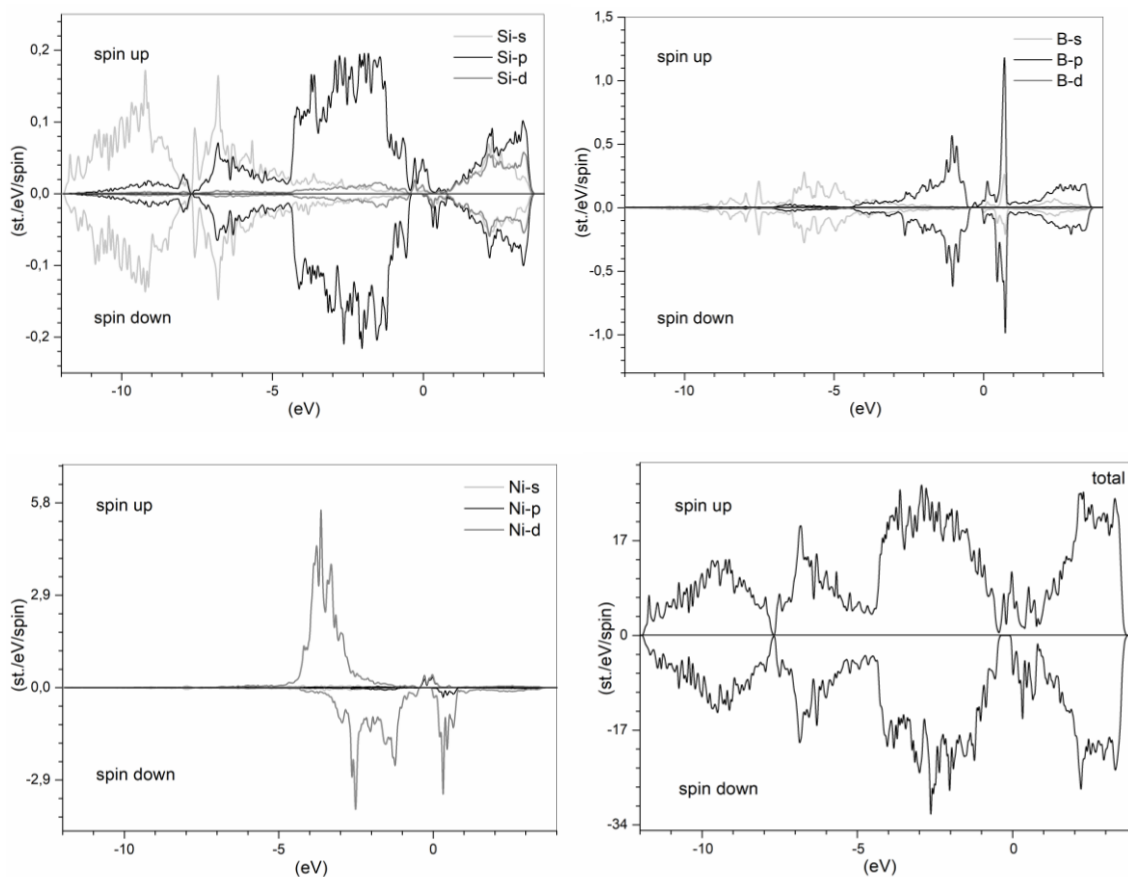


Рис. 3.41. Часткова та повна електронна DOS із врахуванням спіну для суперкомірки  $\text{Si}_{61}\text{B}_1\text{Ni}_1$ , знайдена з ваканією кремнію.

Електронні DOS, представлені на рис. 3.41, показують, що верхня частина валентної зони заповнена станами Si p, B p і Co 3d. Загальна DOS демонструє асиметрію, що вказує на відмінний від нуля магнітний момент у суперкомірці, що дорівнює  $1,16 \mu_B$ .

### 3.3. Висновки

1. Розрахунки електронної структури кристала кремнію, легованого атомами B і Ni, отримані з використанням гібридного обмінно-кореляційного функціоналу PBE0 на основі одночастинкового базису функцій PAW показали, що додавання бору в кремній, легований нікелем, приводить до значного звуження ширини забороненої зони. Сильно корельовані 3d електрони атома Ni викликають асиметрію кривих густини електронних станів, що відповідають різним спіновим моментам у валентній зоні.

2. Встановлено, що матеріали, представлені суперкомірками  $\text{Si}_{15}\text{Ni}_1$  і  $\text{Si}_{14}\text{B}_1\text{Ni}_1$ , у яких атом Si заміщується атомом Ni, виявляють феромагнітне впорядкування і для спіна вгору обидва матеріали є металами, а для спіна вниз вони є напівпровідниками. Магнітний момент надкомірки становить  $0,79 \mu_B$ . Для одночасного легування домішкою р-типу, а також домішкою нікелю магнітний момент становить  $0,22 \mu_B$ .
3. Результати досліджень електронного енергетичного спектру кристалів на основі кремнію для різних домішок перехідних металів показали, що для електронної DOS притаманна асиметрія, що вказує на відмінний від нуля магнітний момент у суперкомірці. Інтервал магнітного моменту лежить у межах від найменшого  $0,002 \mu_B$  для Co до  $3,45 \mu_B$  для марганцю Mn.
4. Виявлено, що внаслідок легування домішкою бору та нікелю за вакансійним механізмом магнітний момент суперкомірки на основі кремнію становить  $1,16 \mu_B$ .
5. Матеріали, представлені суперкомірками  $\text{Si}_{15}\text{B}_1\text{Ni}_1$ , з проміжним атомом Ni, розташованим в октаедричній або тетраедричній порожнечі, демонструють металеву поведінку. В цьому випадку різниця повних енергій  $E_{\text{октаedr}} - E_{\text{тетраedr}} = -0,0014$  еВ. Це свідчить про те, що октаедричний варіант розташування атома Ni є домінуючим.
6. Електронна енергетична зонна структура кристалів кремнію, які спільно леговані SiBFe, SiBCo та SiBNi, була оцінена в межах двох наближень обмінно-кореляційного функціоналу, а саме GGA-PBE та гібридного PBE0. Проблема власних значень була розв'язана на одночастинкових станах PAW. Функції та потенціали PAW для атомів Si, B, Fe, Co та Ni були згенеровані за допомогою програми AtomPAW. Виявлено суттєвий вплив сильної кореляції 3d електронів на природу матеріалу. Зокрема, електронні енергетичні смуги SiBFe, оцінені в підході GGA-PBE, тобто без сильної кореляції, вказують на матеріал р-типу для обох розташувань спінів. Врахування сильної кореляції призводить до іншої картини, яка вказує на те, що напівпровідник набуває р-типу провідності для розташування спіну вниз.

7. В результаті проведення теоретичних оцінок в межах двох наближень обмінно-кореляційного функціоналу поведінки домішки нікелю в мікрокристалах кремнію виявлено суттєвий вплив на поляризаційні властивості зразків. Враховуючи технологічну сумісність під час одновісного росту кристалів для утворення необхідної евтектики зародкоутворення «кремній-метал» за механізмом пара-рідина кристал, а також достатній (у порівнянні з  $Mn$   $3,45 \mu_B$ ) магнітний момент у суперкомірці, визначено, що нікель може використовуватись як основна домішка для керування маніто-транспортними властивостями кристалів. Це, своєю чергою, відкриває широкі можливості для ефективного впливу на вихідні характеристики сенсорів фізичних величин на основі мікрокристалів кремнію.

## **РОЗДІЛ IV. МАГНІТОТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ, МОДИФІКОВАНИХ ДОМІШКОЮ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ У ШИРОКОМУ ІНТЕРВАЛІ ТЕМПЕРАТУР В ОКОЛІ ПЕРЕХОДУ МЕТАЛ-ДИЕЛЕКТРИК**

Дослідження магнітотранспортних властивостей ниткоподібних кристалів кремнію, легованих домішкою бору та модифікованих домішкою нікелю, з одного боку, може сприяти підвищенню ефективності використання мікрочастин кремнію для створення якісних сенсорів та покращення метрологічних характеристик приладів. З іншого боку, такі дослідження можуть бути визначальним інструментом та експериментальним підтвердження попередніх теоретичних передбачень для вивчення внутрішньої структури кристалів та розуміння фізичних процесів, які у ньому перебігають. Так, згідно теоретичних оцінок (Гл.3) в залежності від рівня легування транспортною домішкою, концентрація якої відповідає переходу метал-діелектрик, внесення домішки перехідного металу - нікелю під час росту кристалів дозволило виявити спінову поляризацію, що спричинено суперпозицією спінів носіїв заряду, які перебувають під впливом магнітної домішки, що проявляється у широкому температурному інтервалі у вигляді існування від'ємного магнітоопору.

В результаті експериментальних досліджень магнітоопору зразків ниткоподібних кристалів Si p-типу з різним ступенем легування бором та нікелем у значному діапазоні температур (4,2 – 300 К) встановлено ряд особливостей.

### **4.1. Дослідження електрофізичних характеристик мікрочастин Si < B, Ni > в широкому інтервалі температур в околі переходу метал-діелектрик.**

Дослідження низькотемпературних характеристик легованих напівпровідникових мікрочастин з концентрацією домішки в околі переходу метал-діелектрик (ПМД) на сьогодні достатньо широко вивчені

[123,124], оскільки, вони можуть дати інформацію про кінетичні ефекти в цих матеріалах, які можна використати для створення як високочутливих сенсорів фізичних величин, дієздатних за низьких температур, так і інших базових елементів твердотільної електроніки. Проте, вивчення впливу зовнішніх чинників на електрофізичні властивості класичних напівпровідників таких як кремній, германій з огляду на бурхливий розвиток сучасної магнітоелектроніки (спінтроніки) є недостатньо розвинута [125,126]. В той час як в спінтроніці численні досягнення було зроблено на основі досліджень властивостей металів [127], магнітоелектроніка на основі розбавлених напівпровідників ще розвивається [128]. Відомо [129,130], що процес об'єднання інформації про носії заряду і ступені свободи, викликані положенням спіну носія, відкриває шлях до широкого впровадження у виробництво розбавлених магнетиками напівпровідників. Такі матеріали є максимально перспективними в області спінтроніки [131,132]. Окрім того відомо [133], що з пониженням температури, коли неможливими стають іонізаційні процеси, носії заряду в зоні провідності виморожуються, концентрація їх стає настільки малою, що домінуючий внесок в струмоперенесення починають вносити стрибки електронів безпосередньо по донорах (чи акцепторах) що відбувається за рахунок малого, але скінченного перекриття хвильових функцій сусідніх домішок. Такий процес струмоперенесення за рахунок стрибків носіїв заряду між різними локалізованими станами окреслюється стрибковою провідністю. Чисельні експериментальні факти і теоретичні докази переконливим чином доводять, що в слабо легованих і компенсованих напівпровідникових зразках за досить низьких температур стрибковий механізм провідності серед інших є єдиним механізмом, що забезпечує транспорт електронів [134,135]. Причому основні характеристики стрибкового транспорту визначаються структурою домішкової зони, яка, в свою чергу, визначається як властивостями окремих домішкових центрів, так і законом електростатичної взаємодії між електронами і іонізованими домішковими центрами. Тому введення



магнітної домішки до кристала, яка здатна поляризувати носії заряду навколо себе, дає можливість створити умови, за яких необхідно враховувати для прогнозування магнітоопору кристалів поляризаційну складову, що спричинена характером стрибкової провідності за низьких температур. Своєю чергою, у ниткоподібних кристалах спостерігались цікаві магнітні властивості, що пов'язані з можливим утворенням суперпарамагнітних кластерів у кристалах субмікронного діаметра [136]. У зв'язку з цим, дослідження магнітоопору мікрочасток кремнію, модифікованих домішкою перехідних металів з практичної точки зору цікаві насамперед тому, що магнітний відгук цього матеріалу визначає можливість застосування мікрочасток в сенсорах фізичних величин за впливу зовнішнього магнітного поля [137]. Крім того, такі дослідження дають можливість поглибити знання про магнетопір та електропровідність кристалів [138], їх поведінку за різних умов, природу та взаємозв'язки цих ефектів тощо. І нарешті, в мікрочастках має місце розмірна залежність магнітної сприйнятливості [139], що відрізняє їх від об'ємних зразків.

Отже, вивчення впливу магнітної домішки на рух носіїв заряду у мікрочастках, легованих транспортною домішкою бору до концентрацій, що відповідають переходу метал-діелектрик за низьких температур до температури рідкого гелію ( $T=4,2$  К) в магнітних полях (14 Тл) для розроблення сенсорів фізичних величин, працездатних за складних умов є важливим та актуальним.

#### **4.1.1. Результати досліджень мікрочасток $Si < B, Ni >$ за низьких температур в околі переходу метал-діелектрик та оцінка можливості їх застосування в сенсорах.**

В основі роботи напівпровідникових сенсорів різноманітних фізичних величин, зокрема теплових та механічних, лежить температурна залежність провідності чутливого елемента та його зміни за впливу зовнішніх чинників, для прикладу деформації. Для створення чутливих елементів сенсорів в

діапазоні наднизьких температур, слід враховувати, що в цьому разі електрофізичні характеристики залежать від рівня і типу легування, ступеня компенсації та мірою наближення до переходу метал-діелектрик. Це спричинює важливість дослідження рівня впливу легування домішкою та її температурною залежністю на провідність ниткоподібних мікрокристалів кремнію.

Для встановлення механізмів низькотемпературної провідності за дії магнітного поля для ниткоподібних кристалів кремнію р-типу провідності з концентрацією домішки бору, що відповідає як металевій, так і діелектричній стороні ПМД, досліджувались температурні залежності опору та магнетоопору в інтервалі температури від 4,2 до 60 К в магнетних полях (0÷14)Тл. Результати експериментальних досліджень температурної залежності опору та магнетоопору мікрокристалів кремнію з концентрацією легуючої домішки бору, що відповідає ПМД з діелектричного боку ( $\rho_{300\text{K}} = 0.025 \text{ Ом}\times\text{см}$ ) зображено на рис.4.1, 4.2.

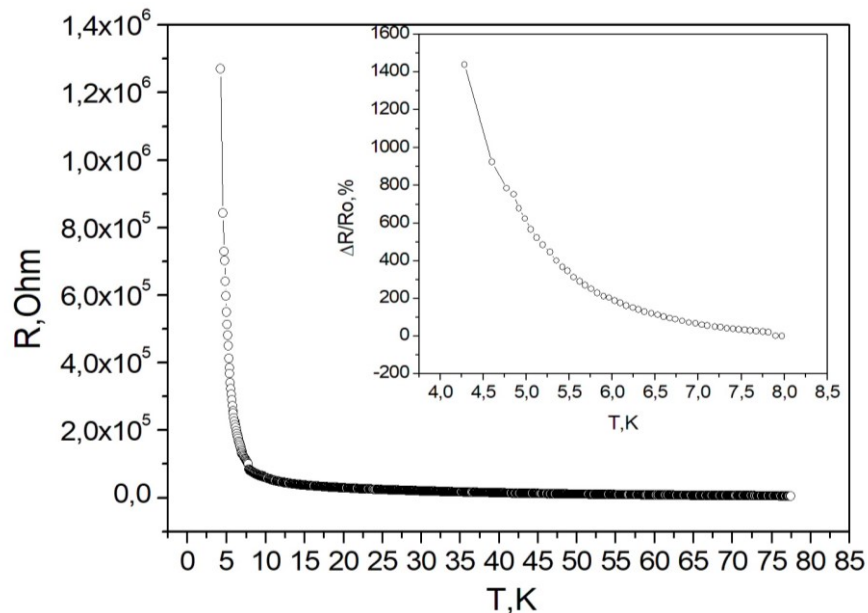


Рис.4.1. Температурна залежність опору мікрокристалів Si ( $\rho_{300\text{K}} = 0.025 \text{ Ом}\times\text{см}$ ) з домішкою бору з концентрацією легуючої домішки, що відповідає ПМД з діелектричного боку та модифікованих нікелем. На вставці: відносна зміна опору мікрокристалів у вузькому діапазоні температур 4,2-9К.

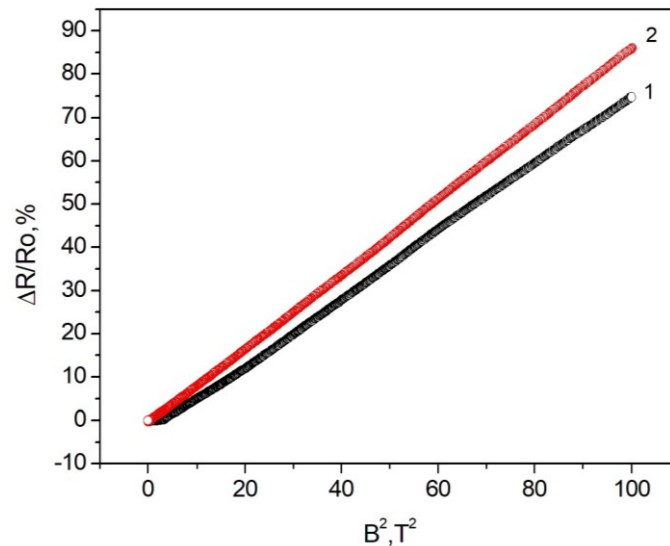


Рис.4.2. Залежність магнітоопору мікрокристалів Si ( $\rho_{300K} = 0.025$  Ом×см) від індукції магнітного поля з домішкою нікелю та бору з концентрацією легуючої домішки, що відповідає ПМД з діелектричного боку за температури 4.2К: 1- в повздовжньому та 2- в поперечному напрямках по відношенню до напрямку магнітного поля.

Як видно з рис.4.1, характер зміни опору в температурній області 20–80 К в цілому однаковий, натомість у низькотемпературному інтервалі 4,2–10 К у слабколегованих мікрокристалах спостерігається більш різка зміна опору. Значна температурна залежність опору кристалів з рис. 4.1 спостерігається тільки до температури 10 К, що типово для діелектричного типу провідності. При зменшенні концентрації бору в кремнієвих зразках, тобто при віддаленні від ПМД в діелектричну область, чутливість кристалів до температури збільшується, що проявляється в збільшенні значення опору. Це можна використати для розроблення високочутливих сенсорів температури з терморезистивним принципом дії, або височутливих термореле. Як видно з вставки до рис. 4.1, відносна зміна опору кристалів змінюється на кілька порядків у вузькому діапазоні температур. Температурний коефіцієнт опору (ТКО) таких зразків сягає  $300\% \times K^{-1}$ . Поведінка магнітоопору (рис.4.2) мікрокристалів Si<B,Ni> за низьких температур відповідає класичній параболічній зміні, як для об'ємного кремнію. Необхідно також зазначити,

що вплив деформації спостерігається тільки в кристалах Si *p*-типу з концентрацією домішки, що відповідає наближенню до критичної концентрації переходу метал–діелектрик і відсутній у кристалах Si *p*-типу металевому боку переходу, тобто на вільних дірках. З іншого боку, він зменшується для мікрочисталів Si з концентрацією бору, що відповідає діелектричному боку ПМД і глибокій діелектричній ділянці, тобто слабшає у разі переходу до кристалів зі мінімальним ансамблем локалізованих дірок [140]. Перший чинник свідчить про те, що для ефекту деформування носії заряду повинні бути локалізовані. Другий чинник вказує на необхідність достатньої концентрації локалізованих магнітних диполів, тобто можливості деякої граничної взаємодії. В цьому випадку кожному локалізованому носію можна віднести магнітний дипольний момент, через який проходить взаємодія з оточуючими носіями заряду і зовнішнім магнітним полем. Ці ефекти яскраво спостерігались під час дослідження мікрочисталів кремнію з концентрацією легуючої домішки бору в околі переходу метал-діелектрик ( $N_B \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), що відповідає близькості ПМД з діелектричного боку.

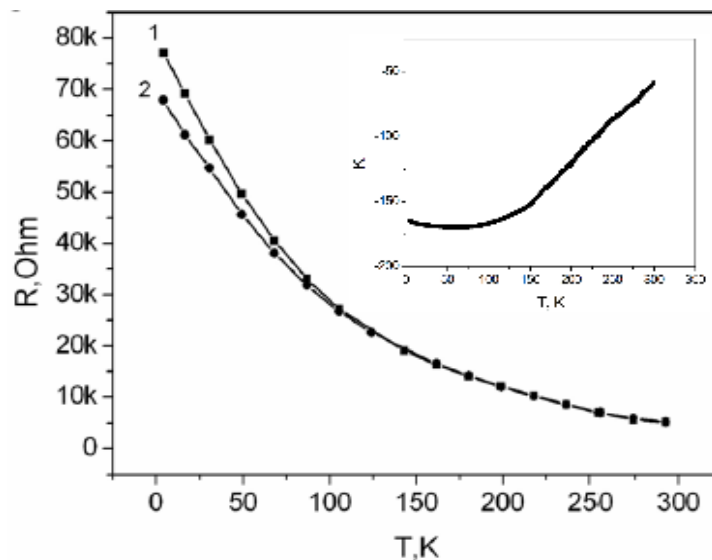


Рис.4.3. Залежність опору від температури кристалів Si <B> для зразків з концентрацією бору  $N_B = 5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , що відповідає близькості ПМД з діелектричного боку. Криві 1 та 2 відповідають результатам для зразків з домішкою нікелю, та без магнітної домішки відповідно. На вставці: температурна залежність коефіцієнта тензочутливості мікрочисталів.

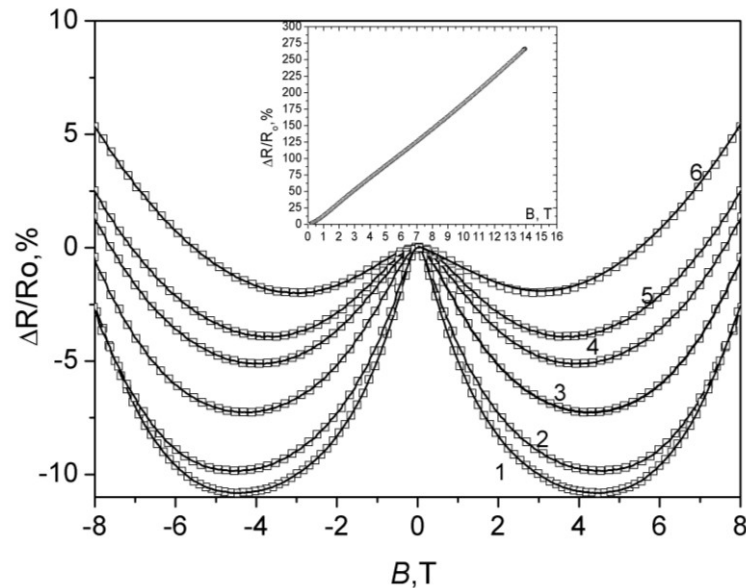


Рис.4.4. Залежність магнітоопору мікрокристалів  $\text{Si}\langle\text{B,Ni}\rangle$  ( $\rho_{300\text{K}} = 0.0123 \text{ Ом}\times\text{см}$ ) від індукції магнітного поля з концентрацією легуючої домішки бору  $N_B = 5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , що відповідає близькості ПМД з діелектричного боку за різних температур: 1 – 4,2 К, 2 – 13 К, 3 – 29 К, 4 – 40 К, 5 – 50 К, 6 – 60 К. На вставці: залежність магнітоопору мікрокристалів кремнію від індукції магнітного поля з концентрацією легуючої домішки бору  $N_B = 5,5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , що безпосередньо відповідає ПМД.

Результати експериментальних досліджень мікрокристалів  $\text{Si}\langle\text{B,Ni}\rangle$  з концентрацією легуючої домішки бору  $N_B = 5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  за низьких температур відображено на рис. 4.3. Очевидно (рис.4.3), що наявність перехідного металу суттєво впливає на носії, за допомогою яких реалізується стрибкова провідність, своєю здатністю поляризувати навколишні носії заряду. Спостережений ефект, що проявляється за низьких температур, вказує на вплив домішки перехідного металу на транспорт носіїв заряду за температур, нижчих за 100 К. Оскільки за низьких температур необхідна значна енергія активації, то одним із домінуючих механізмів переносу носіїв заряду постає стрибкова провідність, яка напряду залежить від концентрації домішок у кристалі. Так, на рис. 4.3 зображено температурну залежність опору  $\text{Si}\langle\text{B,Ni}\rangle$  для зразків з концентрацією бору  $N_B = 5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , що

відповідає близькості ПМД з діелектричного боку. Як видно з рис.4.3, наявність нікелю вплинула на температурні залежності опору мікрокристалів, а саме, спостережено збільшення величини опору, в порівнянні з кристалами без металевої домішки. Локалізація атомів нікелю, як вільної домішки, або розміщення магнітного атома, як дефекта кристалічної ґратки кремнію (заміщення) вплинула на рух носіїв у кристалі і призвела до його зменшення, утворюючи потенційні ями, або певні пастки для носіїв, внаслідок чого відбувається зміна в опорі кристала. Експериментальні дослідження показали: провідність мікрокристалів кремнію за низьких температур підлягає закону Мотта ( $\ln\rho \sim T^{-1/4}$ ), що вказує на стрибкову провідність за низьких температур [134,137] як  $R = R_0 \exp(T_0/T)^{1/n}$ , де  $n = 1/3$  за  $T < 10$  К;  $n = 1/4$  за  $T = 10 \div 25$  К;  $T_0$  – температура Мотта. У дослідженнях, як і в теоретичних уявленнях [131, 134, 141] показано, що механізм зміни провідності задовольняє наступному співвідношенню:  $\rho \propto \exp E_{hop}/kT$ , де  $E_{hop}$  – енергія активації стрибкової провідності по локалізованим домішкам,  $T$  – температура спостереження [141].

Натомість, внаслідок введення магнітної домішки інтервал існування від’ємного магнетоопору суттєво розширився [135, 137]. Виявлений від’ємний магнітоопір в мікрокристалах з діелектричного боку ПМД (рис. 4.4) дозволяє зробити припущення, що, як і в [142], в таких зразках поява від’ємного магнетоопору може бути спричинена підвищенням провідності діркових пар, утворених внаслідок феромагнітної обмінної взаємодії делокалізованих носіїв в процесі стрибкової провідності. Характерною особливістю ефекту від’ємного магнітоопору у досліджуваних зразках, як і в роботі [143], де досліджували магнітоопір сильнолегованого Ge *n*-типу, є відхилення від квадратичної залежності магнітоопору від магнітного поля в області відносно слабких полів (рис. 4.4). Автори [143] пояснювали ефект виникнення від’ємного магнітоопору утворенням «двійок» – двох станів зі спареними спінами, відносно близьких між собою і віддалених від інших, які

існують в околі рівня Фермі. Такі «двійки», очевидно, володіють сильною феромагнітною взаємодією, яка призводить до спарювання спінів, а відтак до збільшення провідності кристалів. Ефект від'ємного магнітоопору, пов'язується зі зміною густини станів поблизу рівня Фермі за збільшення магнітного поля. Однократна іонізація «двійки», призводить до зміщення рівня догори за збільшення магнітного поля. Частина рівнів зміщується вниз, а частина догори, що призводить не тільки до зміщення рівня Фермі, а й до зміни густини станів в його околі.

З огляду використання виявлених ефектів у мікрокристалах  $\text{Si}\langle\text{B},\text{Ni}\rangle$  з концентрацією домішки бору, що відповідає близькості переходу метал-діелектрик, під час розроблення сенсорів фізичних величин виявлено, що коефіцієнт тензочутливості для таких зразків в області гелієвих температур досягає значення  $K_{4.2\text{K}} = -165$  при деформації стиску  $\varepsilon = -5.29 \times 10^{-3}$  відн. од. (рис. 4.3, вставка). Натомість для сенсорів магнітного поля з магніторезистивним принципом дії, що заснований на значному магніторезистивному ефекті і сягає до 253% (рис.4.4, вставка), слід використовувати мікрокристали  $\text{Si}\langle\text{B},\text{Ni}\rangle$  з концентрацією домішки бору, що безпосередньо відповідає переходу метал-діелектрик ( $N_B = 5,5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ).

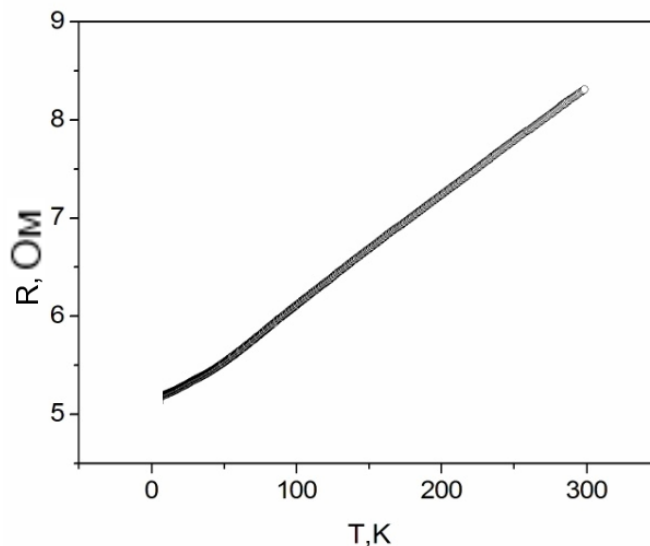


Рис.4.5. Температурна залежність опору мікрокристалів кремнію  $\text{Si}$  ( $\rho_{300\text{K}} = 0.007 \text{ Ом}\times\text{см}$ ) з домішкою нікелю та бору з концентрацією легуючої домішки, що відповідає ПМД з металевого боку

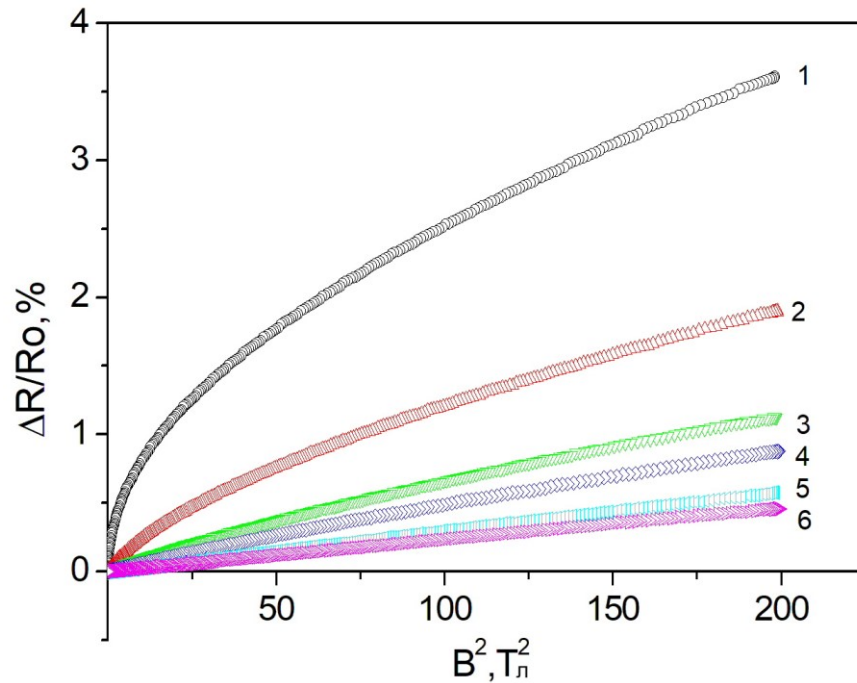


Рис.4.6. Польова залежність магнітоопору мікрокристалів Si ( $\rho_{300\text{K}} = 0.007 \text{ Ом}\times\text{см}$ ) з домішкою нікелю та бору з концентрацією легуючої домішки бору, що відповідає ПМД з металевого боку ПМД для різних температур: 1 - 4.2 К, 2 – 13 К, 3 – 29 К, 4 - 40 К, 5 – 50 К, 6 – 60 К

Для сильнолегованих мікрокристалів кремнію (рис.4.5,4.6) притаманний металевий хід температурної залежності електропровідності та магнітоопору, як для недеформованих, так і для деформованих кристалів. Суттєвий вплив деформації на характеристики мікрокристалів не помічено. Слабка залежність магнітоопору НК Si з металевим характером провідності, що зумовлена слабкою локалізацією носіїв заряду, матиме принципове значення при застосуванні таких мікрокристалів як чутливих елементів сенсорів теплових величин, працездатних в складних умовах експлуатації, зокрема в сильних магнітних полях. За температур скрапленого гелію максимальний магнітоопір сягає не більше 4% в магнітних полях з індукцією до 14 Тл [144].



#### 4.1.2. Аналіз спін-залежного транспорту носіїв заряду у мікрокристалах Si < B, Ni > за низьких температур в околі переходу метал-діелектрик на основі даних магнітоопору.

На сьогодні роботи, в яких розглядається спін-залежний транспорт в кремнії показали, що такий матеріал є ідеальним кандидатом для використання в технологіях магнітоелектроніки [145,146]. З іншого боку дослідження, що спрямовані на вивчення низькотемпературних характеристик легованих напівпровідникових мікрокристалів з концентрацією домішок в околі переходу метал-діелектрик (ПМД) [139], показали що ці кристали можуть бути використані для створення високочутливих датчиків фізичних величин, здатних працювати за низьких температур.

Результати вимірювань магнітоопору для мікрокристалів Si<B, Ni> р-типу з концентрацією  $N_B = 5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  за низьких температур відображено на рис. 4.4. і проводилися в діапазоні низьких температур  $1,6 \div 50 \text{ К}$  і в магнітному полі до  $8 \text{ Тл}$ . Як згадувалось вище, одним із домінуючих механізмів провідності є стрибкова провідність по двічі локалізованим домішковим станам, яка на пряму залежить від концентрації домішок в кристалі.

Дані про магнітопровідність для зразків зі слабкою локалізацією отримано за допомогою моделі Хікамі-Ларкіна-Нагаоки (HLN) [147]. На основі вимірювань магнітоопору отримано значення часу спін-орбітальної релаксації для електронів і температурна залежність часу зриву фази для хвильової функції електрона. Температурну залежність магнітоопору можна описати теорією слабкої локалізації з використанням представлених параметрів.

Для оцінки експериментальних даних магнітоопору кристалів Si<B, Ni> р-типу за низьких температур використано наступні співвідношення [148]:

$$\frac{1}{R(B)} = \sigma(B) = \Delta\sigma(B) - \sigma(0) = G_0 \left[ f\left(\frac{B}{H_{so} + H_\phi}\right) + \frac{1}{2} f\left(\frac{B}{2H_{so} + H_\phi}\right) - \frac{1}{2} f\left(\frac{B}{H_\phi}\right) \right] - \sigma(0) \quad (1)$$

де  $B$  – індукція магнітного поля,

$$G_0 = e^2 / 2\pi\hbar \quad (2)$$

Функція  $f(x)$  визначається Дигамма-функцією  $\Psi(x)$ :

$$f(x) = \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{x}\right) + \ln(x) \quad (3)$$

Параметр  $H_\varphi$  пов'язаний з часом фазової релаксації хвильової функції електрона  $\tau_\varphi$  через непружне розсіювання, викликане електрон-електрон або електрон-фонон взаємодією:

$$H_\varphi = \hbar c / 4eD\tau_\varphi \quad (4)$$

Параметр  $H_{so}$  відповідає часу спінової релаксації, викликаній спін-орбітальною взаємодією електронів [149]:

$$H_{so} = \hbar c / 4eD\tau_{so}. \quad (5)$$

Знак поправки до провідності залежить від співвідношення між часом фазової релаксації електронної хвилі  $\tau_\varphi$  та часом спін-орбітальної релаксації внаслідок спін-орбітальної взаємодії  $\tau_{so}$ , що відомо з теорії слабкої локалізації. При такій умові спінова релаксація незначна:  $\tau_{so} \gg \tau_\varphi$ , а температурні залежності магнітоопору визначаються локалізацією носіїв заряду. В іншому випадку квантова поправка до провідності електронів, що не взаємодіють, є позитивною за протилежних умов:  $\tau_{so} \ll \tau_\varphi$ . Описаний ефект називається антилокалізацією носіїв заряду.

Час спін-орбітальної релаксації електронної хвилі не залежить від температури, але час фазової релаксації збільшується зі зниженням

температури, подібно до даних роботи [150]. Час спин-орбітальної релаксації електронів визначається із залежностей магнітоопору при різних температурах у слабких магнітних полях як точка кросовера (переходу) від слабкої локалізації до антилокалізації і становить  $\tau_{so}=0.26ps$ .

Температурна залежність часу фазової релаксації електронної хвилі розраховується за формулою:

$$\tau_{\varphi}(T)=1.23 \cdot T^{-p} ps, \quad (6)$$

де  $p= 1.12$ . Інтерполяція експериментальних даних магнітоопору дозволила отримати цю залежність.

Таким чином, в магнітному полі до 8 Тл при температурі 4,2 К спостерігали наявність негативного магнітоопору мікрокристалів Si<B,Ni> з концентрацією домішок, що відповідає діелектричній провідності ( $p_{300K} = 5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Подібні результати отримані для шарів n-типу провідності германію в роботі [148] і пов'язані зі слабкою локалізацією.

Зважаючи на особливості структури [151], залягання домішкових атомів та розділення кристала на зони доцільно зобразити кристал наступним чином (рис.4.7). Так, кристал можна поділити на дві області: 1 – приповерхневу область кристала (невеликий за товщиною шар, у якому сконцентровано найбільшу кількість магнітної домішки) та 2 – осердя (основний об'єм) кристала (рис. 4.7). Оскільки згідно рисунку питомий опір зі зменшенням діаметра кристала росте, то доцільно припустити, що транспорт носіїв заряду відбувається в тонкій приповерхневій області.

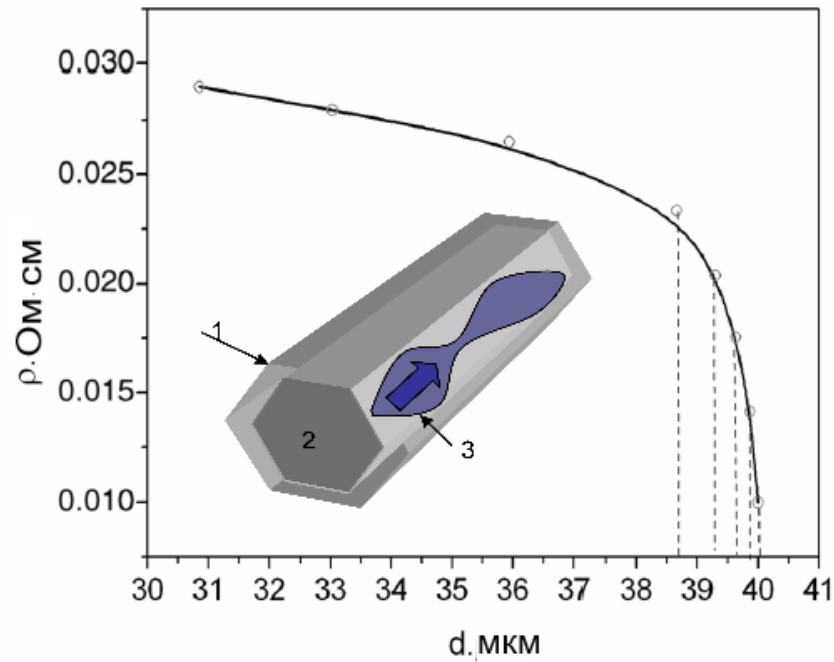


Рис. 4.7. Залежність питомого опору мікрочастиниц  $\text{Si}\langle\text{B,Ni}\rangle$  vs їх діаметра ( $p_{300\text{K}} = 5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ).

В цьому випадку доцільним виявляється оцінити де, згідно запропонованої структури зразка, перенос носіїв заряду у кристалі зазнає найбільшого впливу магнітного моменту домішок перехідних металів. Тому було розраховано час фазової релаксації  $\tau_\varphi$  і час спіно-орбітальної релаксації  $\tau_{so}$  в рамках теорії слабкої локалізації.

Отриманий час фазової релаксації  $\tau_\varphi$  і час спіно-орбітальної релаксації  $\tau_{so}$  дозволяють визначити довжину фазової когерентності  $l_\varphi = (D\tau_\varphi)^{1/2}$  і довжину спіно-орбітальної когерентності  $l_{so} = (D\tau_{so})^{1/2}$ , відповідно, що зображено на рис. 4.8. Ці результати в значній мірі охоплюють поведінку магнітоопору в слабких магнітних полях за допомогою теорії слабкої локалізації, а отримані значення співмірні з попередньо отриманими розмірами прошарку, де відбувається перенос носіїв заряду ( $l \sim 350 \text{ нм}$ ).

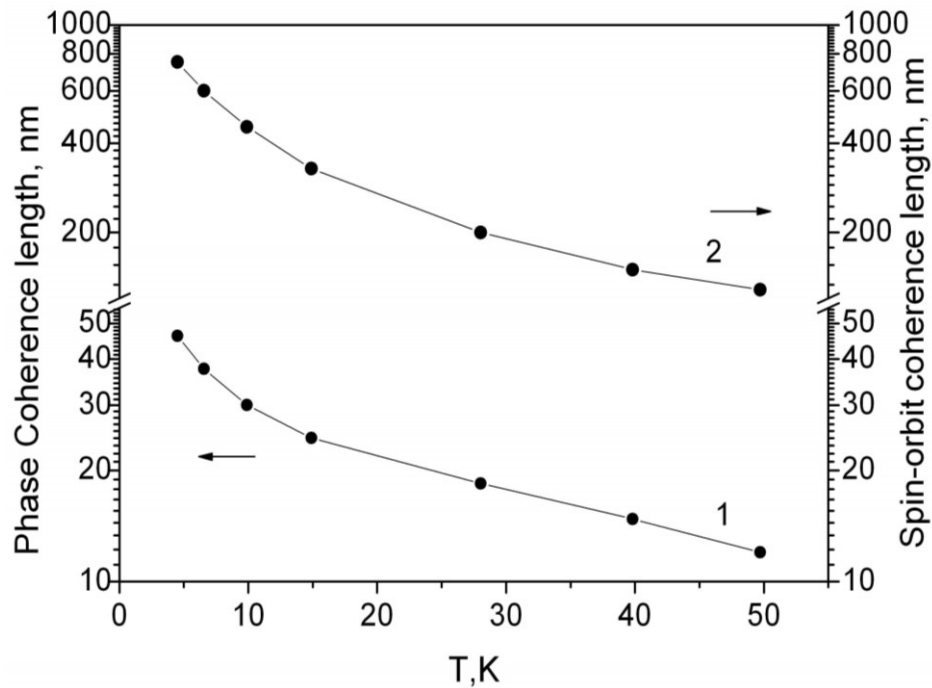


Рис.4.8. Низькотемпературні залежності довжини фазової когерентності (1) і спін-орбітальної когерентності (2) в мікрокристалах р-типу Si<B, Ni>.

Отримані параметри довжини фазової когерентності  $l_\phi$  та спін-орбітальної когерентності  $l_{so}$  становлять приблизно 45 нм та 750 нм відповідно за 4,2 К і експоненціально зменшуються із зростанням температури. Параметри, отримані для стрибкової провідності кристалів Si<B, Ni>, на порядок більші, ніж параметри, отримані для змінної провідності віскерів Si<B> (близько 8–15 нм) [133]. Цей факт свідчить про суттєвий вплив домішок Ni на магнітоопір мікрокристалів.

#### 4.1.3. Аналіз спін-залежного транспорту носіїв заряду у мікрокристалах Si < B, Ni > за низьких температур в околі переходу метал-діелектрик на основі експериментальних даних намагніченості.

Попередні результати магніто-транспортних досліджень магнітоопору кристалів Si < B, Ni > підтверджують суттєвий вклад перехідного металу у властивості зразків за низьких температур. Це проявляється у особливостях від'ємного (рис. 4.4), а також аномально позитивного магнітоопору кристалів

з концентрацією носіїв заряду  $N_B=5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [139]. Очевидно, що такі особливості пов'язані з поляризаційними процесами в тонких приповерхневих областях кристала, де присутня домішка нікелю. Оскільки перенесення носіїв заряду за низьких температур пов'язано з поляризаційними процесами, то необхідно провести дослідження намагніченості кристалів Si <B,Ni>.

Результати досліджень магнітних властивостей нанокристалів кремнію [152] методом Фарадея представлено на рис. 4.9.

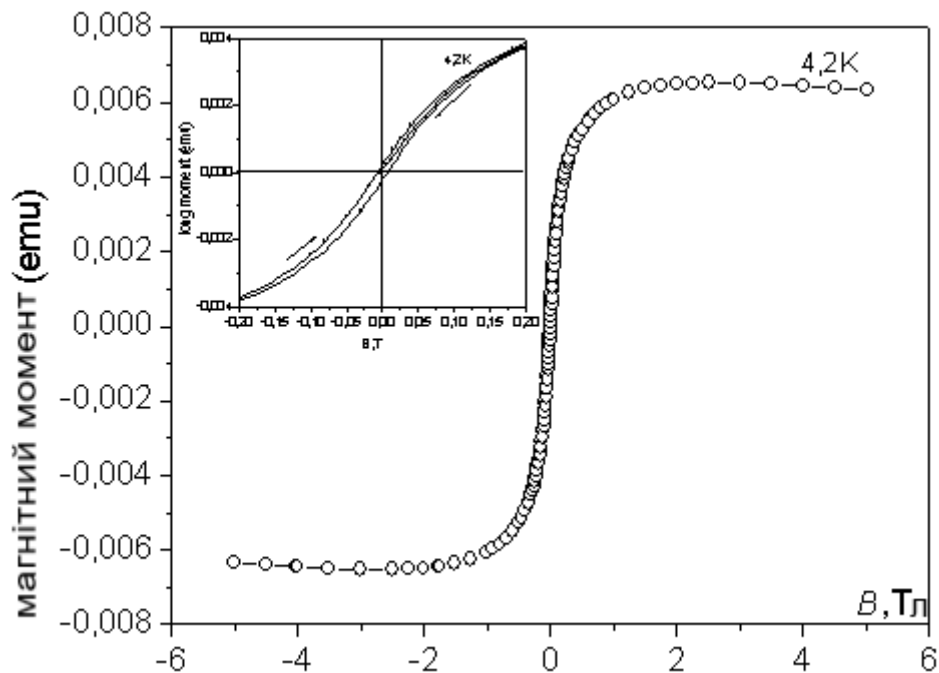


Рис.4.9. Намагніченість мікрокристалів Si <B,Ni> з концентрацією носіїв заряду  $N_B=5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Вставка: гістерезис намагніченості мікрокристалів Si <B,Ni> за температури 4,2 К.

Як видно з рисунку, в полях до 6 Т спостерігається стрибкоподібна зміна повздовжнього магнітного моменту, а в полях до 0,5 Т помічено наявність гістерезису намагніченості. Це пов'язано з переорієнтацією спінів носіїв заряду по полю під час зміни його знаку, що проявляється у неспівпадінні прямої та зворотної гілок намагніченості (рис.4.9. Вставка). Більш детальний аналіз експериментальних даних намагніченості показав наступне.

Відомо [134,140], що перенос носіїв заряду проходить у тонкій приповерхневій плівці кристала. У зв'язку з цим профіль розподілу домішки металу є важливим, оскільки від цього залежать технологічні параметри формування структури кристала. Оцінка кількісного профілю концентрацій домішки нікелю з температурою здійснювалась згідно співвідношення [153,154] :

$$N = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}, \quad (7)$$

де  $Q$ -загальна кількість нікелю тобто доза легування [140],  $D$  - коефіцієнт дифузії нікелю за конкретної температури,  $t$ - час дифузії.

Результати досліджень вольт-амперних характеристик кристалів Si (B,Ni) за 4,2К представлено на рис. 4.10.

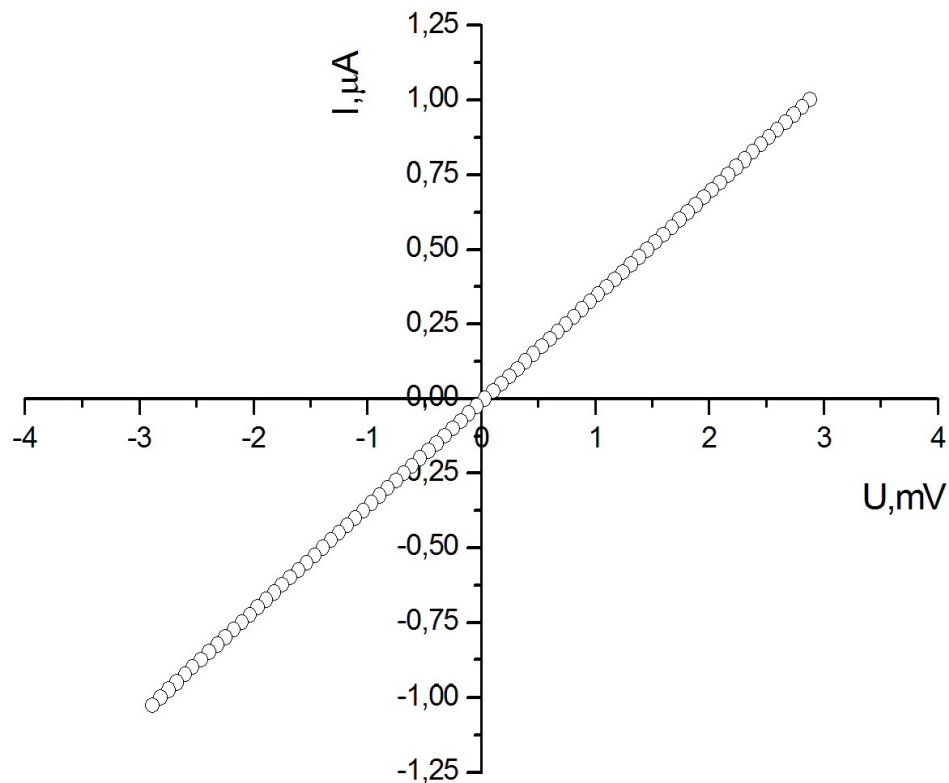


Рис.4.10. Вольт-амперна характеристика кристалів Si <B,Ni> (T=4,2 К).

Процес дифузії проходив за різним часом дифузії нікелю в об'єм кристала: 5 хв, 15 хв, 30 хв.

Контроль параметрів дифузії здійснювався за допомогою оже-спектроскопії, яка передбачає травлення поверхневого шару  $Ar^+$  та поетапний аналіз вмісту домішок нікелю. Результати експериментальних досліджень наведено на рис. 4.11, крива 1.

На рис 4.11, крива 2 відображає залежність кількості введеної домішки нікелю від глибини в товщу кристала за попередніми теоретичними оцінками. Як видно з рисунку отримано непогану збіжність для глибин понад 250 нм.

Детальний опис процесів, що перебігають за низьких температур було відображено у роботах [155,156]. В рамках стрибкової провідності магнетотранспортні характеристики кристалів зазнають значної зміни із-за внесення домішки перехідного металу. Оскільки така домішка не приймає участь у струмоперенесенні [137, 157], слід провести оцінку кількості такої домішки, розглядаючи її як пасткові центри за умови проходження змінного струму.

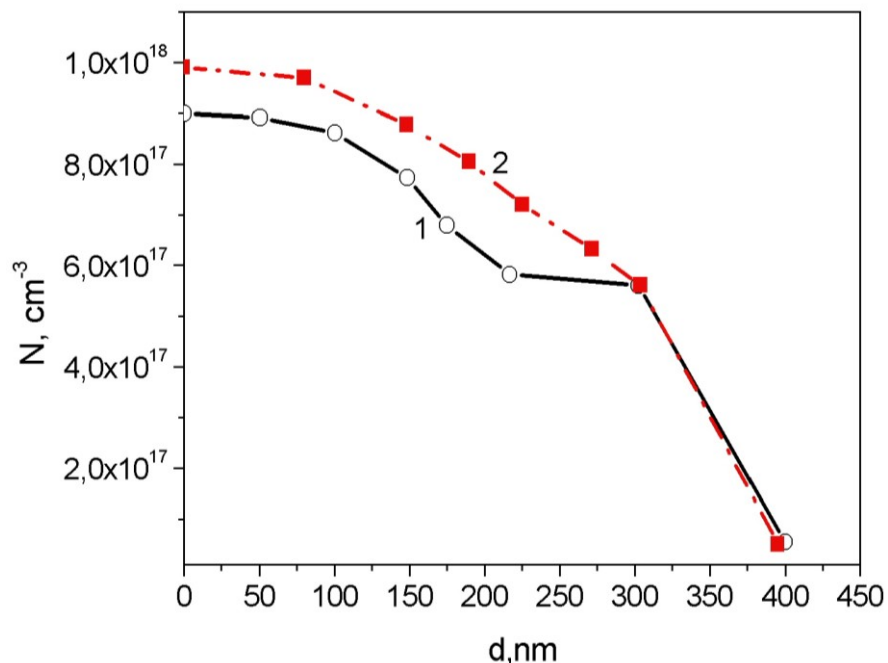


Рис.4.11. Розподіл домішки нікелю з глибиною в товщі кристала кремнію: 1- експериментальні дані, 2- теоретичні оцінки.



У стрибкоподібній провідності можна виділити різні характерних діапазони частот. В області низьких частот – провідність практично стала; середній діапазон частот, де провідність зростає з частотою. Нарешті, зустрічається діапазон, де за високих частот електропровідність насичується і починає падати до нуля з ростом частоти. В кінцевому етапі провідність виражається формулою Поллака [158]:

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{1}{3} \pi e^2 k T [N(E_F)]^2 \alpha^{-5} \omega \left[ \ln\left(\frac{v_{ph}}{\omega}\right) \right]^4, \quad (8)$$

де  $e$  - заряд електрона,  $N(E_F)$  - густина станів в околі рівня Фермі,  $v_{ph}$  - фононна частота.  $\sigma$ ,  $\omega$ ,  $T$  - результати експериментальних досліджень [155],  $\alpha$  - постійна спаду хвильової функції носіїв заряду [133].

За результатами експериментальних досліджень частотної залежності електропровідності мікрочисталів Si<B,Ni> [155] розраховуємо середню довжину стрибка  $R$

$$R = \frac{1}{2\alpha} \ln\left(\frac{v_{ph}}{\omega}\right). \quad (9)$$

Оцінка глибини пасткових центрів поблизу рівня Фермі згідно співвідношення

$$\Delta E = \frac{3}{2} \pi R^3 N_F. \quad (10)$$

З іншого боку, за даними намагніченості можна також розрахувати концентрацію домішок  $Ni$  (рис. 4.9). Відомо, що намагніченість насичення використовується для оцінки вмісту магнітних домішок за співвідношенням:

$$M_s = g\mu_B N^{Ni}, \quad (11)$$

де  $g$  –  $g$ -фактор Ланде, який приблизно дорівнює 2,0 для кристалів Si [133],  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $N^{Ni}$  – концентрація магнітних домішок.

Аналіз результатів досліджень дозволяє оцінити ефективну глибину приповерхневого шару кристалів Si, де відбувається транспортування носіїв заряду. Враховуючи дифузійний профіль (рис. 4.11) і отримане значення

концентрації Ni за даними вимірювання імпедансу [155], отримано ефективну глибину прошарку близько 300 нм. Ці дані узгоджуються з теоретичними оцінками п.4.1.2. Натомість за даними теоретичних оцінок магнетона Бора (Гл.3) та експериментальними значеннями намагніченості (рис.4.9) оцінено кількість домішок нікелю  $N^{Ni}$  в кристалі. Враховуючи дані намагніченості мікрокристалів Si, оцінили концентрацію магнітних домішок, що становить  $4 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Результати розрахунку низькотемпературних характеристик мікрокристалів кремнію, легованого домішками бору та нікелю за 4.2К зведені у табл.4.1.

Таблиця 4.1

\*Розраховані параметри досліджуваних кристалів [133,137,155,157]

$\rho_{300\text{K}}$ , $\Omega \times \text{см}$	$N(E_F)$ , $\text{eB} \times \text{см}^{-3}$	$R_{\text{hop}}$ нм	$N^{Ni}$ $\text{см}^{-3}$	$E_{Ni}$ меВ	$a_{DC}$ , нм	$a_{AC}$ , нм	$E_{DC}$ , меВ	$E_{AC}$ , меВ
0,0125	$9,8 \times 10^{17}$	5,8- 6,5	$4 \times 10^{17}$	210	5,8	18	1,16	2,6

\* тут  $\rho_{300\text{K}}$  - питомий опір зразка;  $N(E_F)$  - густина станів на рівні Фермі,  $R_{\text{hop}}$  - довжина стрибка носіїв заряду;  $N^{Ni}$  - кількість пасткових центрів,  $E_{Ni}$  - глибина залягання домішки нікелю,  $a$  - радіус локалізації носіїв заряду на постійному та змінному струмах, відповідно;  $E_{DC}$  - енергія активації носіїв заряду, розрахована з експериментальних даних на постійному струмі;  $E_{AC}$  - енергія активації носіїв заряду, розрахована з експериментальних даних на змінному струмі.

#### 4.2. Розроблення терморезистивних сенсорів на основі досліджень електрофізичних характеристик мікрокристалів Si < B, Ni >, працездатних під впливом дестабілізуючих чинників.

Можливість модифікувати характеристики мікрокристалів кремнію легуючими домішками в процесі росту відкриває широкий спектр застосування їх у сенсорній електроніці, а вдале поєднання інтегральної

технології з технологією виготовлення напівпровідникових кристалів уможливорює розроблення МЕМС-сумісних пристроїв у мікросистемній техніці, яка бурно розвивається останні роки [159].

Дослідження електропровідності ниткоподібних кристалів кремнію в широкому інтервалі температур дає змогу визначити робочий температурний інтервал сенсорів фізичних величин, зокрема теплових, створених на їх основі. Особливо, коли йде мова про створення сенсорів для застосування в низькотемпературній області, то слід враховувати вплив низки ефектів, викликаних проявом температурних особливостей (вимороження носіїв заряду, температурні напруження, тощо) [133,137]. Проведені дослідження електрофізичних властивостей мікрочисталів кремнію з домішками бору та нікелю дають можливість використати терморезистивні особливості кристалів для створення пристроїв фізичних величин.

Серед великої кількості датчиків фізичних величин чільне місце посідають датчики теплових величин (температура, різниця температур тощо). Для застосування в автомобільній промисловості, аерокосмічній техніці, криогенній техніці тощо необхідні високочутливі, швидкодіючі, мініатюрні теплові датчики для роботи в складних умовах експлуатації: у різних діапазонах температур, у тому числі при криогенних температурах, у сильних магнітних полях, тобто в умовах зовнішніх дестабілізуючих факторів. Тому значну увагу було приділено дослідженню електрофізичних характеристик вусів кремнію р-типу, легованих домішкою транспортного бору та нікелю.

Для практичного використання напівпровідникових мікро- і наноструктур Si в сенсорній техніці, а також дослідження їх електрофізичних характеристик важливим завданням є створення до них омичних контактів. Для визначення електрофізичних параметрів вирощених мікрочисталів кремнію на кінці створювали чотири омичні контакти за методикою, описаною в роботі [140]. Контакти до кристалів діаметром 20-40 мкм створювали методом точкового імпульсного зварювання платинових або

золотих мікросхем діаметром 20 мкм. Для більшості досліджуваних зразків контакти омічні. Результати досліджень вольт-амперних характеристик показані на рис. 4.12.

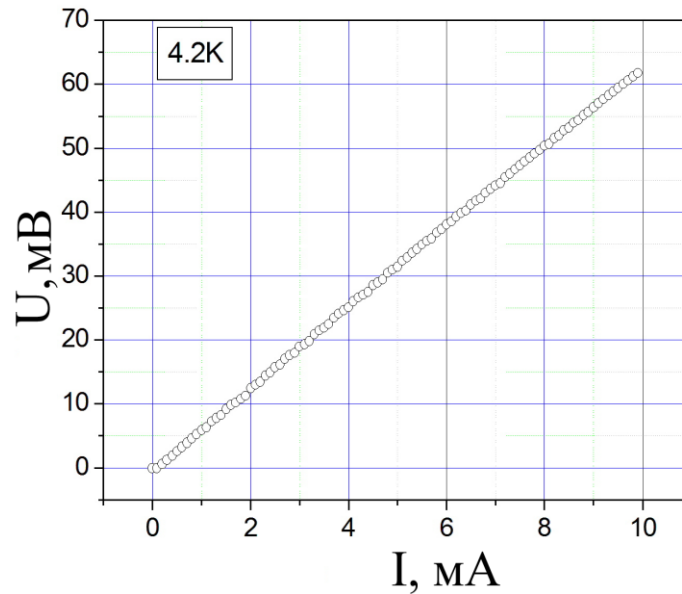


Рис.4.12. Вольт-амперна характеристика (ВАХ) мікрочастала Si (B,Ni) за температури рідкого гелію з  $\rho_{300\text{K}} = 0.007 \text{ Ом}\times\text{см}$ .

При дослідженні вольт-амперних характеристик контактів до вирощених кристалів було виявлено, що лінійність ВАХ платинових контактів до мікрочасталів залежить від геометрії та розмірів кристалів. Слід зазначити, що контроль якості мікрочасталів Si та створених ними контактів здійснювався як візуально, так і за допомогою оптичного мікроскопа, а також провадилось вимірювання опору контакту для двох напрямків живлення. На основі ВАХ дослідження платинових контактів товщиною 20 мкм, створених для зразків різних геометричних розмірів, було обрано оптимальний діаметр кристалів Si (приблизно 20-40 мкм) для виготовлення омічних контактів, параметр нелінійності яких не перевищує 1%.

На рис. 4.5 показано експериментальна температурна залежність опору мікрочасталів Si <B, Ni> з домішкою бору  $N_B \approx 1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  і питомим опором кристалів  $\rho_{300\text{K}} = 0.007 \text{ Ом}\times\text{см}$ , що відповідає металевому боку переходу метал діелектрик (ПМД). Для таких кристалів лінійна залежність питомого

опору від температури з додатними значеннями коефіцієнта температурного опору (ТКО) спостерігається у всьому діапазоні температур 4,2–300 К. Температурний коефіцієнт опору таких зразків  $\text{ТКО} = 0.011 \% \times \text{K}^{-1}$ .

Температурний хід опору монотонний. В якості чутливих елементів температурних датчиків можна використовувати такі зразки мікрокристалів p-Si (B, Ni), оскільки температурна залежність їх опору є лінійною і добре описується наступним співвідношенням:

$$R(T) = 5,01 + 0,1T, \quad (12)$$

де  $T$  - температура,  $R(T)$  - опір як функція температури.

Дослідження магнітоопору кристалів Si <B, Ni> з концентрацією бору  $N_B \approx 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  і питомим опором кристалів  $\rho_{300\text{K}} = 0.007 \text{ Ом} \times \text{см}$ , що відповідає металевому боку ПМД показано на рис. 4.13.

Як видно з рис. 4.13, в магнітних полях з індукцією аж до  $B = 14 \text{ Тл}$  значення магнітоопору не перевищує 4%.

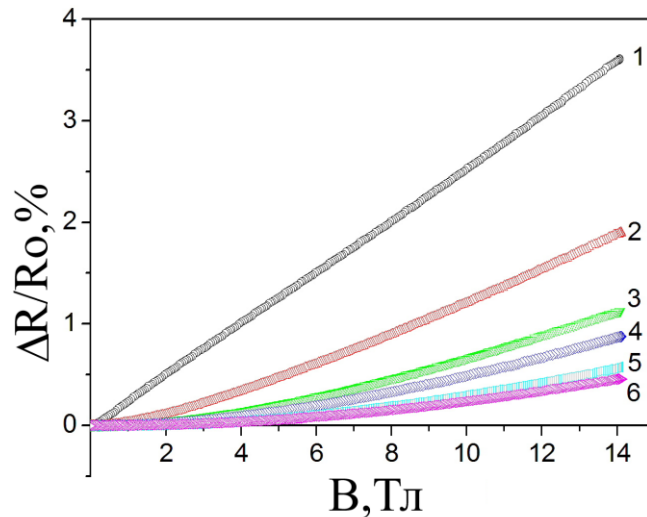


Рис. 4.13. Температурна залежність магнітоопору мікрокристалів Si ( $\rho_{300\text{K}} = 0.007 \text{ Ом} \times \text{см}$ ) з домішкою нікелю та бору з концентрацією легуючої домішки бору, що відповідає ПМД з металевого боку ПМД при: 1 - 4.2 К, 2 - 13 К, 3 - 29 К, 4 - 40 К, 5 - 50 К, 6 - 60 К

Слабка залежність магнітоопору опору мікрокристалів Si <B, Ni> з металевою провідністю є суттєвою при застосуванні таких мікрокристалів як чутливих елементів датчиків теплових величин, працездатних в складних умовах експлуатації, зокрема в сильних магнітних полях. При температурах зрідженого гелію максимальна величина опору досягає не більше 4% в магнітних полях з індукцією до 14 Тл.

Підсумовуючи результати експерименту, можна визначити наступне:

- встановлено, що магнітоопір досліджуваних мікрокристалів кремнію p-типу провідності у всьому діапазоні досліджуваних магнітних полів до 14 Тл є додатним і зменшується з підвищенням температури;
- зміна опору з температурою є лінійною та монотонною з додатними значеннями температурного коефіцієнта опору;
- встановлено, що при відхиленні концентрації легуючої домішки в мікрокристалах Si <B, Ni> від критичного значення ( $N_c \approx 5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), що відповідає фазовому переходу метал-ізолятор, спостерігається зменшення магнітоопору з металевого боку ПМД;
- терморезистори на основі сильно легованих кристалів p-Si (Ni) можуть використовуватись в широкому діапазоні температур 4,2–300 К, але їх чутливість значно менша, ніж у кристалах з меншим рівнем легування.

Слабка залежність опору від індукції магнітного поля в поєднанні з достатньою температурною чутливістю в області криогенних температур має принципове значення для чутливих елементів мікроелектронних терморезистивних сенсорів і дозволяє використовувати такі чутливі елементи в терморезистивних датчиках для вимірювання криогенних температур, до температури рідкого гелію, під впливом зовнішніх дестабілізуючих чинників.

Прикладом успішного використання мікрокристалів у сучасній мікроелектроніці є вдале поєднання технології виготовлення мікрокристалів за методом пара-рідина-кристал та сучасної MEMS-сумісної технології мікросистем [155, 160].

На рис. 4.14 і 4.15 показано схематичне зображення і фотографія сенсора температури на основі мікрокристалів Si (B, Ni).

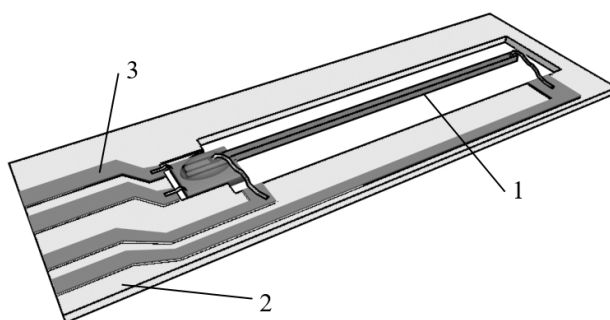


Рис. 4.14. Схематичне зображення терморезистивного чутливого елемента: 1- мікрокристал Si <B, Ni>, 2 – основа чутливого елемента сенсора, 3- струмопровідні доріжки.

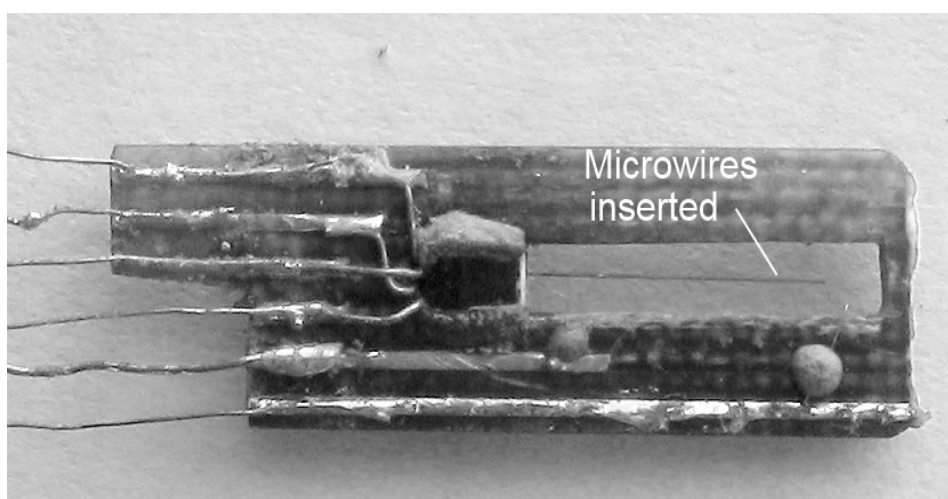


Рис.4.15. Мікрофотографія чутливого елемента перетворювача з терморезистивним принципом дії.

Таким чином, терморезистори на основі сильнолегованих кристалів p-Si <B, Ni> можна використовувати в широкому діапазоні температур 4,2–300 К, але їх чутливість значно нижча, ніж у промислових терморезисторів з від'ємним температурним коефіцієнтом опору [161-163]. Однак, враховуючи слабку залежність опору від впливу зовнішніх дестабілізуючих факторів, такі кристали можна вважати придатними для використання в мікроелектронних пристроях.

#### **4.3. Розроблення сенсорів магнітного поля з магніто-резистивним принципом дії на основі мікрочисталів Si < B, Ni > за низьких температур в околі переходу метал-діелектрик.**

Відомим чутливим елементом магнітного сенсора є чутливий елемент на основі анізотропних магніторезисторів, що, зазвичай, є осадженим пермалоєм (або інший сплав перехідних металів) на кремнієвій пластинці, які утворюють міст Вітстона. Чутливий елемент здатен вимірювати магнітне поле в прямому і зворотньому напрямках, однак є чутливим до деформаційних та температурних напружень [164].

Чутливі елементи магнітних сенсорів створених на базі ефекту анізотропного магнітоопору мають кілька переваг над сенсорами інших типів, а саме: висока точність статичних вимірювань, низьке значення споживаної потужності, простота конструкції та низька вартість виготовлення. До таких конструкцій можуть бути додані чи вбудовані додаткові елементи, схеми АЦП та стабілізаційні ланки, що підвищує ефективність застосування приладу.

Однак, застосування мостової схеми ускладнює процес градування сенсора. В цьому випадку є необхідність розрахунку констант поправки до кожного магніточутливого резистора. Окрім цього, для усунення термічних напружень, необхідною умовою є використання схеми термостабілізації. За температури 4,2 К, його магнітоопір має слабу залежність від магнітного поля, тобто низьку чутливість [165]. Більш перспективними за



конструктивно-технологічним принципом дії є гетероструктури, що містять плівки магнітних та немагнітних прошарків з контактами. Спіни електронів в області верхнього контакту не мають чіткого напрямку без дії магнітного поля, проте за прикладання зовнішнього магнітного поля електрони в цій області поляризуються та відбувається інжекція в немагнітну область. В результаті у немагнітній плівці з'являється поляризований канал для перенесення носіїв заряду. Така гетероструктура забезпечує за 4,2 К чутливість 120% зміни опору в діапазоні до 4 Тл [166]. Найбільш близьким технічним рішенням є чутливий елемент мікроелектронного сенсора для вимірювання магнітного поля на основі ниткоподібних кристалів кремнію, легованих домішкою перехідних металів (нікелем) в процесі росту. Це відбувається шляхом додаванням в ампулу для росту кристалів, методом пара-рідина-кристал (ПРК), окрім транспортної домішки бору, домішки перехідних металів (нікелю), яка в свою чергу формує напівмагнітний шар, що являє собою область для поляризації носіїв заряду, яка при дії зовнішнього магнітного поля впливатиме на транспорт носіїв заряду [167]. Однак, у зв'язку з неонтрольованістю входження домішки до кристала отримати точні значення рівня легування досить важко. Це може вплинути на вихідні характеристики чутливого елемента мікроелектронного сенсора для вимірювання магнітного поля, а саме рівень легування, згідно з корисною моделлю, отримали в інтервалі концентрації  $(4-5) \times 10^{17} \text{см}^{-3}$ .

На рис.4.16. зображено вихідну характеристику чутливого елемента мікроелектронного сенсора для вимірювання магнітного поля в околі переходу метал-діелектрик з діелектричного боку для рівня легування  $(4-5) \times 10^{17} \text{см}^{-3}$  за температури  $T=4.2\text{К}$  до 14 Тл.

Недоліком є рівень легування домішкою бору, що знаходиться в околі переходу метал-діелектрик з діелектричного боку. Це призводить до виникнення від'ємного магнітоопору, що впливатиме на вихідні характеристики сенсора (рис.4.16).

Особливо вагу це набуває під час використання мікроелектронного

сенсора в області криогенних температур, включно до температури рідкого гелію.

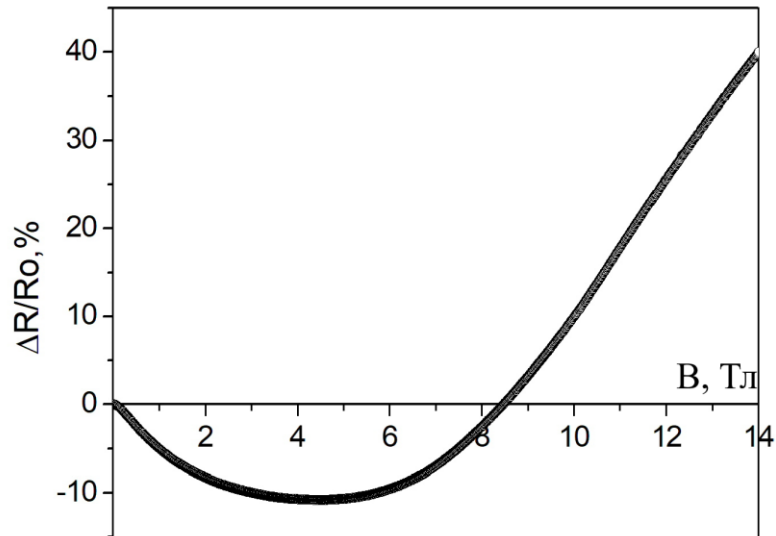


Рис.4.16. Вихідна характеристика сенсора магнітного поля для рівня легування  $(4-5) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$  за температури  $T=4.2\text{К}$  до 14 Тл.

В процесі створення чутливого елемента мікроелектронного сенсора для вимірювання магнітного поля в ампулу для росту кристалів, методом парарідина-кристал, додають транспортну домішку бору і легують до концентрацій  $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Після цього утворення магнітного прошарку відбувається під час подальшого електрохімічного осадження плівки нікелю на поверхню кристала і проведення подальшої низькотемпературної дифузії нікелю в товщу кристала.

Для фіксації зміни магнітного поля чутливим елементом сенсора реєструють зміну величини струму між першим та другим контактом, які конструктивно розміщені на торцях кристала. При зростанні значення магнітного поля лінійно зростає опір кристала, який суттєво змінюється вже при незначному впливі магнітного поля.

Виготовлення кристалів методом ПРК дозволяє створювати високоточні чутливі елементи мікроелектронного сенсора, що здатні працювати в екстремальних умовах під дією сильних магнітних полів до 14 Тл з можливістю інтеграції чутливих елементів зі схемами обробки інформації та

низьку вартість.

В результаті проведених досліджень впливу магнітного поля встановлено, що запропонований чутливий елемент мікроелектронного сенсора володіє надвисокою чутливістю до магнітного поля. На рис.4.4, вставка зображено вихідну характеристику чутливого елемента мікроелектронного сенсора для вимірювання магнітного поля в околі переходу метал-діелектрик з рівнем легування  $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  за температури  $T=4.2\text{К}$  до 14 Тл.

Схематичне зображення конструкції чутливого елемента мікроелектронного сенсора для вимірювання магнітного поля представлено на рис.4.17.

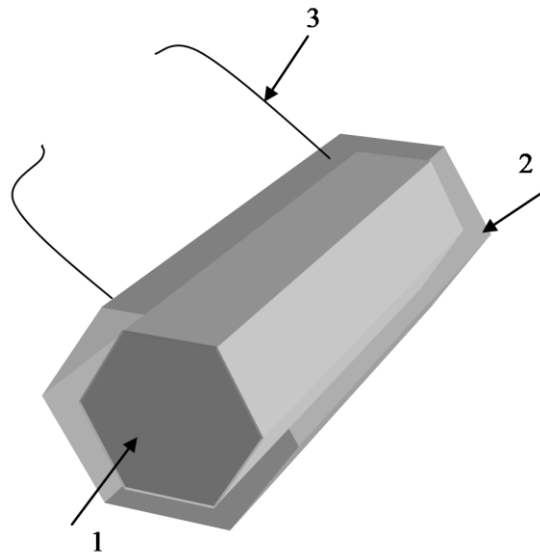


Рис.4.17 Конструкція чутливого елемента мікроелектронного сенсора для вимірювання магнітного поля: 1 - осердя кристала, 2 - приповерхнева зона, 3 – контакти до кристала.

Чутливий елемент мікроелектронного сенсора для вимірювання магнітного поля складається з напівпровідникового кристала кремнію (1) та двох контактів (3), що знаходяться на торцях кристалу. Сенсор, на базі запропонованого чутливого елемента, функціонує наступним чином. При подачі напруги на контакти (3) кристала між ними протікатиме початковий

струм. Прикладання зовнішнього магнітного поля впливатиме на поляризацію приповерхневого шару нікелю (2), в результаті чого відбуватиметься зміна провідності у кристалі (1). Запропонований рівень легування забезпечує підвищення верхньої межі лінійної залежності опору від індукції магнітного поля (14 Тл) підвищити крутизну характеристик до 253% (рис.4.4, вставка), що дорівнює значенню чутливості  $\approx 18\% / \text{Тл}$ .

Таким чином, використання технології ПРК вирощування кристалів кремнію, легованого бором до концентрації  $5 \times 10^{18} \text{см}^{-3}$ , з подальшим електрохімічним формуванням напівмагнітного шару нікелю дозволяє значно підвищити чутливість та розширити межі вимірювання магнітного поля за температури рідкого гелію.

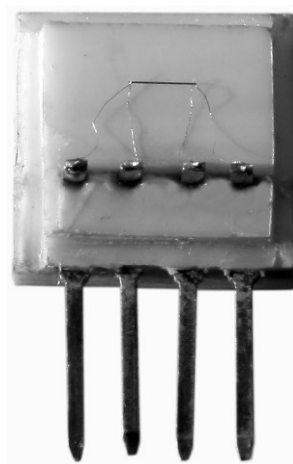


Рис.4.18. Загальний вигляд сенсора магнітного поля з магніторезистивним принципом дії.

Використання мікрочисталів  $\text{Si}\langle\text{B},\text{Ni}\rangle$  дозволяє створювати високоточні чутливі елементи мікроелектронного сенсора, що здатні працювати в умовах температури рідкого гелію за умови дії сильних магнітних полів до 14 Тл з можливістю інтеграції чутливих елементів зі схемами обробки інформації та низьку вартість.

В результаті проведених досліджень впливу магнітного поля встановлено, що запропонований чутливий елемент мікроелектронного сенсора володіє надвисокою чутливістю до магнітного поля (рис. 4.4,

вставка), а простота конструкції забезпечує малу інерційність і водночас високу швидкодію [168].

На рис. 4.18 зображено фотографію загального вигляду сенсора, а на рис.4.19 – уніфіковану вихідну характеристику сенсора.

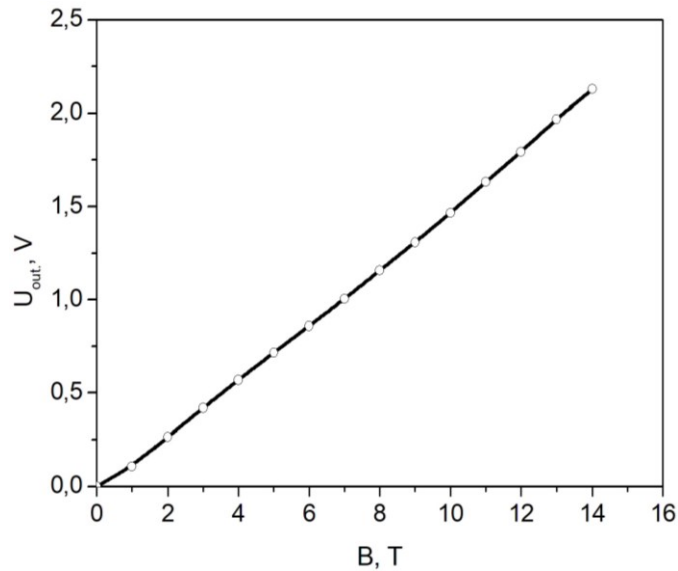


Рис.4.19. Уніфікований вихідний сигнал сенсора магнітного поля з магніторезистивним принципом дії.

Градувальні характеристики сенсора магнітного поля з магніторезистивним принципом дії зведені у таб. 4.2.

Таблиця 4.2.

Градувальна характеристика сенсора магнітного поля на основі легованих бором і модифікованих нікелем мікрокристалів кремнію

B, Т	0	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00	12,00	14,00
U <sub>вих.</sub> , В	0	0,26	0,56	0,85	1,15	1,46	1,79	2,12
B, Т	0	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00	12,00	14,00
δ, %	1,9	0,04	0,06	-0,67	-1,03	-0,84	0,24	1,61

δ – відносна похибка.

#### 4.4. Використання мікрокристалів Si < B, Ni > в багатофункційних сенсорах

На сьогодні центром уваги є автоматизація процесів вимірювання. Необхідним стали засоби вимірювань, придатні для одночасного збирання і обробки інформації про значення багатьох змінних в часі і просторі величин, які характеризують перебіги технологічних процесів і стани керованих об'єктів, щоб негайно, і найбільш ефективно використати їх для керування. В процесі досліджень магнітного відгуку НК Si *p*-типу виявлено ряд особливостей. Так на рис. 4.20 зображено результати перемагнічування зразків, які перебувають у магнітному полі. З рисунку видно, що для інтервалу тем-ур 5-100 К кристали володіють кривою намагнічування, що проявляється у гістерезисі. Такі мікрокристали слід використовувати у двофункційних сенсорах магнітного поля, або в запам'ятовуючих пристроях твердотільної електроніки. Можна задати такі умови, коли один кристал перебуває у стані логічного "0", а інший – у стані логічної "1", в залежності від напрямку струму, що протікає через кристал.

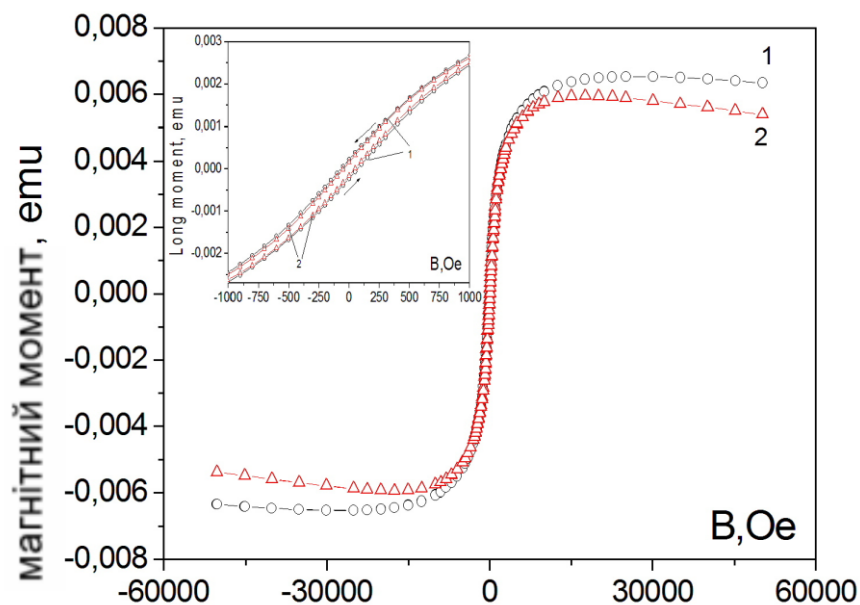


Рис.4.20. Намагніченість кристалів кремнію, легованих бором та нікелем для різних температур: 1- 5К, 2-100 К.

На рис.4.21. зображено чутливий елемент сенсора, який складається з двох мікрокристалів Si <B,Ni>.

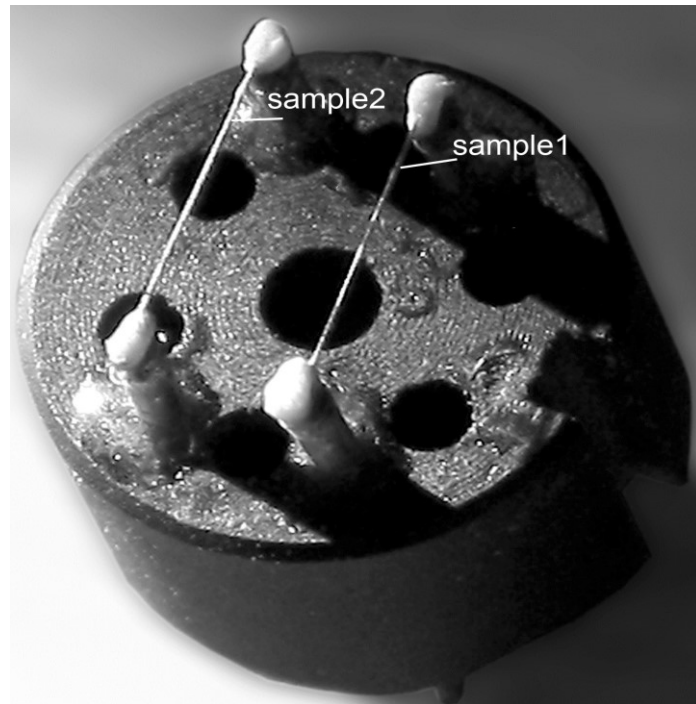


Рис.4.21. Мікрофотографія чутливого елемента Si <B,Ni>

Таку конструкцію чутливого елемента із мікрокристалів Si < B, Ni > за низьких температур в околі переходу метал-діелектрик слід використовувати в сенсорах деформації або теплових величин -магнітного поля. Було оцінено коефіцієнт тензочутливості для мікрокристалів із середнім рівнем легування (рис. 4.3, вставка). В той же час для магнітної складової сенсора доцільно використовувати кристали Si <B,Ni> з концентрацією носіїв заряду  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , що безпосередньо відповідає переходу метал-діелектрик.

Для вирішення проблем моніторингу довкілля передбачається використання в багатофункційних сенсорах ниткоподібних кристалів Si < B, Ni > різного призначення (температури, деформації, магнітного поля тощо). Вважається, що для сенсорів теплових величин характерно широка сфера застосування. Вони розроблені: моніторингу температур, створення певних стабілізованих температурних режимів різноманітних технологічних процесів, підтримка градієнтів температур, візуалізацію медико-біологічного

контролю тощо. В цьому випадку доцільно навести порівняльні характеристики відомих виробників приладів із запропонованими.

На рис. 4.22 показано для найбільш поширених сенсорів теплових величин інтервали температурного діапазону роботи. За цими результатами можна підібрати придатний сенсорний пристрій, який задовільняє вимогам вирішення певної задачі. Натомість в таблиці 4.3 зведено порівняльні якісні характеристики сенсорів температури, згідно з якими можна здійснити вибір необхідного сенсора для певних застосувань.

Таблиця 4.3.

Якісні характеристики найбільш поширених сенсорів температури [169].

<b>Критерій</b>	<b>Термопара</b>	<b>Резистивний термометр опору</b>	<b>НК Si &lt;В,Ni&gt;</b>
Температурний діапазон	Дуже широкий (-268°C - +2300°C)	Широкий (-240°C - +684°C)	Середній (-268°C - +29°C)
Замінність	Добра	Відмінна	Погана
Часова стабільність	Погана	Добра	Висока
Точність	Середня	Висока	Середня
Повторюваність	Погана	Відмінна	Добра
Чутливість	Низька	Середня	Погана
Швидкодія	Середня	Середня	Середня
Лінійність	Середня	Добра	Дуже висока
Власне нагрівання	Відсутнє	Дуже мале	Відсутнє
Вплив контактів	Високий	Середній	Низький



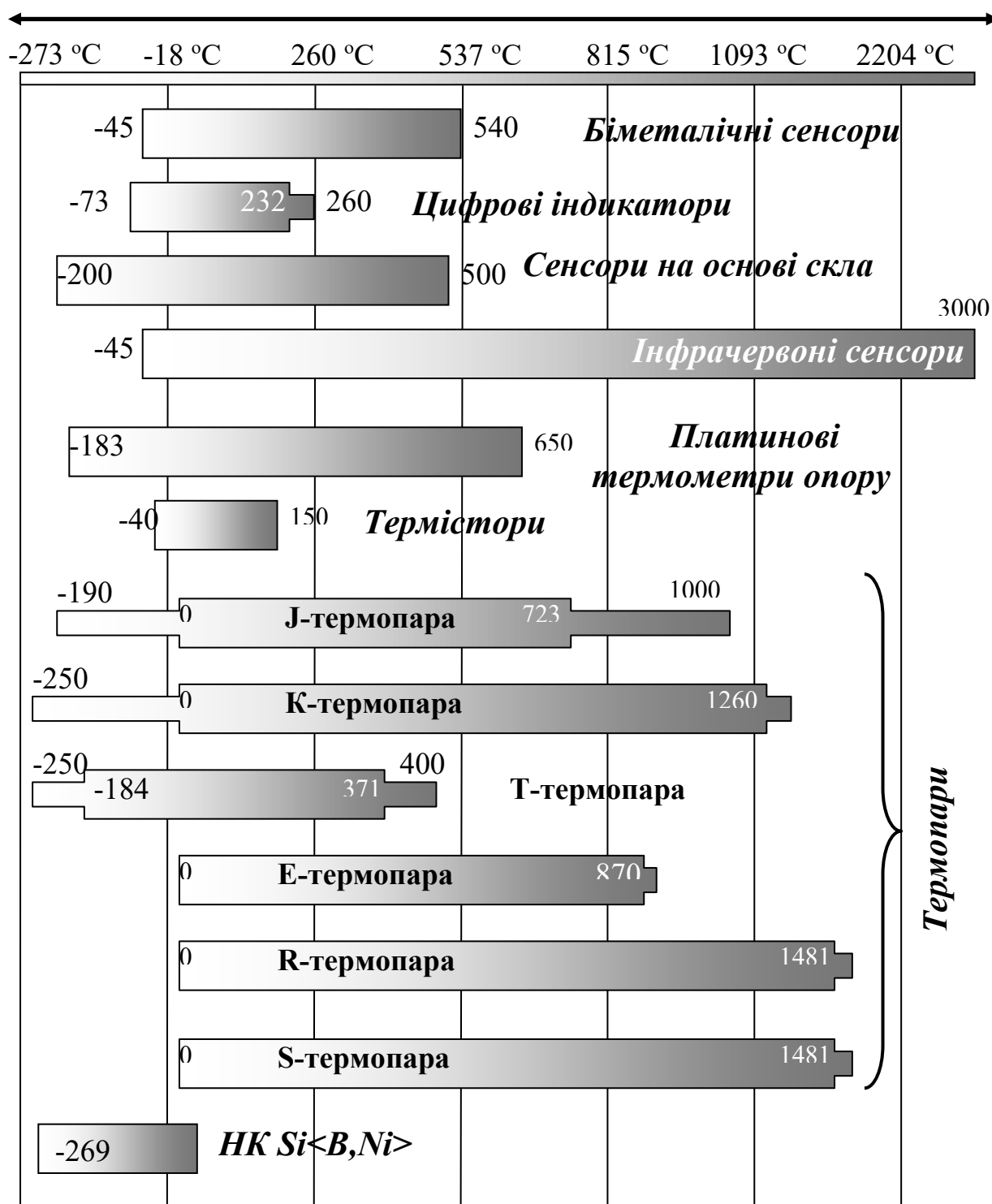


Рис. 4.22. Температурні інтервали роботи різних видів сенсорів теплових величин: вузький сегмент температурної смуги відображає розширений робочий інтервал, для якого не гарантується точність приладу; широкий сегмент температурної смуги відображає рекомендований робочий інтервал, в якому гарантується точність [170].

#### 4.5. Висновки

1. В результаті досліджень низькотемпературного транспорту носіїв заряду під впливом магнітного поля встановлено появу ВМО у поперечному магнітному полі у легованих НК Si з концентрацією легуючої домішки, що відповідає переходу метал-діелектрик. Визначено в рамках теорії слабкої локалізації час спін-орбітальної релаксації та температурну залежність часу фазової релаксації. Отримані параметри довжини фазової когерентності  $l_\phi$  та спін-орбітальної когерентності  $l_{so}$  становлять приблизно 45 нм та 750 нм відповідно при 4,2 К і експоненціально зменшуються із зростанням температури. Параметри, отримані для стрибкоподібної провідності кристалів Si<B, Ni>, на порядок більші, ніж параметри, отримані для провідності віскерів із змінною довжиною стрибка у Si<B>, що свідчить про суттєвий вплив домішок Ni на магнітоопір мікрокристалів.

2. Виявлено, що в основі низькотемпературного транспорту носіїв заряду у мікрокристалах кремнію, що леговані домішкою бору до концентрації, яка відповідає переходу метал-діелектрик та магнітною домішкою лежить стрибкова поляризаційна провідність. За результатами дослідження намагніченості кристалів Si<B, Ni> встановлено концентрацію магнітних домішок, яка становить  $4 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

3. В результаті проведених досліджень мікрокристалів кремнію, легованих транспортною домішкою бору до концентрацій, що відповідають переходу метал-діелектрик та модифікованих нікелем, визначено особливості електрофізичних характеристик зразків за низьких температур в сильних магнітних полях до 14 Тл. Виявлено, що для розроблення високочутливих сенсорів температури з терморезистивним принципом дії, або височутливих термореле, слід використовувати мікрокристали Si<B,Ni> з питомим опором  $\rho_{300K} = 0.025 \text{ Ом} \times \text{см}$ , що відповідає діелектричній області переходу метал-діелектрик. Відносна зміна опору кристалів відрізняється на декілька

порядків за температур скрапленого гелію (4,2 К). Температурний коефіцієнт опору таких зразків сягає  $300\% \times K^{-1}$ .

4. На основі експериментальних досліджень електрофізичних параметрів ниткоподібних кристалів кремнію, легованих домішками нікелю та бору в діапазоні температур 4,2 - 300 К і в сильних магнітних полях до 14 Тл встановлено, що зразки з питомим опором  $\rho_{300K} = 0.007 \text{ Ом} \times \text{см}$  з концентрацією носіїв заряду  $N_B \approx 1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , що відповідає металевій стороні ПМД придатні для використання в терморезистивних сенсорах. Температурний коефіцієнт опору таких зразків становить  $\text{ТКО} = 0.011\% \times K^{-1}$ . Для температур зрідженого гелію максимальний магнітоопір досягає не більше 4% у магнітних полях з індукцією до 14Тл. Встановлено, що незважаючи на слабку чутливість до температури в широкому діапазоні температур, продуктивність терморезистивних датчиків визначається лінійністю характеристик і стійкістю термоелементів до впливу зовнішніх дестабілізуючих факторів.

5. Дослідження магнітоопору кристалів НК Si < B, Ni > за впливу деформації на магнітоелектричні характеристики кристалів дозволили спрогнозувати використання мікрокристалів кремнію, що леговані домішкою бору до концентрації, яка відповідає переходу метал-діелектрик та магнітною домішкою у багатофункційних сенсорах магнітного поля-деформації. Так для мікрокристалів Si < B, Ni > коефіцієнт тензочутливості в інтервалі температур 4,2- 100К сягає 165 за деформації  $\epsilon = -5.29 \times 10^{-3}$  і практично не залежить від температури, в той же час для магнітної складової сенсора доцільно використовувати кристали Si <B,Ni> з концентрацією носіїв заряду  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  і відповідає безпосередньо переходу метал-діелектрик. Принцип роботи такого чутливого елемента заснований на значному магнеторезистивному ефекті, який проявляється в залежності магнетоопору від індукції магнітного поля досягаючи 250% при 14 Тл за гелієвих температур.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Розрахунки електронної структури кристала кремнію, легованого атомами В і Ni, отримані з використанням гібридного обмінно-кореляційного функціоналу PBE0 на основі одночастинкового базису функцій PAW дозволили визначити асиметрію кривих густини електронних станів, що відповідають різним спіновим моментам, а відтак і оцінити магнітний момент суперкомірок для різних домішок перехідних металів у системі. Інтервал магнітного моменту лежить у межах від найменшого  $0,002\mu_B$  для Co до  $3,45\mu_B$  для марганцю Mn. Встановлено, що внаслідок легування домішкою бору та нікелю з врахування вакансій у кремнії магнітний момент суперкомірки  $Si_{61}B_1Ni_1$  становить порядку  $1,16\mu_B$ .
2. Для оптимізації технології виготовлення ниткоподібних кристалів кремнію р-типу провідності з домішкою перехідного металу нікелю використано його низькотемпературну дифузію з попереднім осадженням плівки металу шляхом електрохімічного нанесення. Визначено параметри процесу ( $T\sim 800^\circ C$ ) для одержання ниткоподібних кристалів р-типу провідності з донорною домішкою нікелю для дослідження електрофізичних, терморезистивних і магнітних характеристик кристалів в широкому інтервалі температур.
3. В результаті досліджень низькотемпературного транспорту носіїв заряду під впливом магнітного поля встановлено появу ВМО у поперечному магнітному полі у легованих НК Si з концентрацією легуючої домішки, що відповідає переходу метал-діелектрик. Визначено в рамках теорії слабкої локалізації час спін-орбітальної релаксації та температурну залежність часу фазової релаксації. Отримані параметри довжини фазової когерентності  $l_\phi$  та спін-орбітальної когерентності  $l_{so}$  становлять приблизно 45 нм та 750 нм

відповідно при 4,2 К і експоненціально зменшуються із зростанням температури. Параметри, отримані для стрибкоподібної провідності кристалів Si<B, Ni>, на порядок більші, ніж параметри, отримані для провідності віскерів із змінною довжиною стрибка у Si<B>, що свідчить про суттєвий вплив домішок Ni на магнітоопір мікрокристалів.

4. Виявлено, що в основі низькотемпературного транспорту носіїв заряду для мікрокристалів кремнію, що леговані домішкою бору до концентрації, яка відповідає переходу метал-діелектрик та магнітною домішкою лежить стрибова поляризаційна провідність. За результатами дослідження намагніченості кристалів Si<B, Ni> встановлено концентрацію магнітних домішок, яка становить  $4 \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup>.
5. В результаті проведених досліджень мікрокристалів кремнію, легованих транспортною домішкою бору до концентрацій, що відповідають переходу метал-діелектрик та модифікованих нікелем визначено особливості електрофізичних характеристик зразків за низьких температур в сильних магнітних полях до 14 Тл. Виявлено, що для розроблення високочутливих сенсорів температури з терморезистивним принципом дії, або височутливих термореле, слід використовувати мікрокристали Si<B,Ni> з питомим опором  $\rho_{300K} = 0.025$  Ом×см, що відповідає діелектричній області переходу метал-діелектрик. Відносна зміна опору кристалів змінюється на кілька порядків за температур скрапленого гелію (4,2 К). Температурний коефіцієнт опору таких зразків сягає  $300\% \times K^{-1}$ .
6. На основі експериментальних досліджень електрофізичних параметрів ниткоподібних кристалів кремнію, легованих домішками нікелю та бору в діапазоні температур 4,2 - 300 К і в сильних магнітних полях до 14 Тл встановлено, що зразки з питомим опором  $\rho_{300K} = 0.007$  Ом×см з концентрацією носіїв заряду  $N_B \approx 1 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup>,

що відповідає металевій стороні ПМД, придатні для використання в терморезистивних сенсорах. Температурний коефіцієнт опору таких зразків становить  $\text{TKO} = 0.011\% \times \text{K}^{-1}$ . Для температур зрідженого гелію максимальний магнітоопір досягає не більше 4% у магнітних полях з індукцією до 14 Тл. Встановлено, що незважаючи на слабку чутливість до температури в широкому діапазоні температур, продуктивність терморезистивних датчиків визначається лінійністю характеристик і стійкістю термоелементів до впливу зовнішніх дестабілізуючих факторів.

7. Дослідження магнітоопору кристалів НК Si < B, Ni > за впливу деформації на магнітоелектричні характеристики кристалів дозволили спрогнозувати використання мікрокристалів кремнію, що леговані домішкою бору до концентрації, яка відповідає переходу метал-діелектрик та магнітною домішкою у багатофункційних сенсорах магнітного поля-деформації. Так, для мікрокристалів Si < B, Ni > коефіцієнт тензочутливості в інтервалі температур 4,2-100 К сягає 165 за деформації  $\varepsilon = -5.29 \times 10^{-3}$  і практично не залежить від температури, в той же час для магнітної складової сенсора доцільно використовувати кристали Si < B, Ni > з концентрацією носіїв заряду  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  і відповідає безпосередньо переходу метал-діелектрик. Принцип роботи такого чутливого елемента заснований на значному магнеторезистивному ефекті, який проявляється в залежності магнетоопору від індукції магнітного поля досягаючи 253% при 14 Тл за гелієвих температур.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Jansen R. Silicon spintronics // *Nature Materials*.–2012.– Vol. 11, P. 400–408.
2. A.Hirohata, K.Yamada, Y. Nakatani,, I.-L.Prejbeanu, B.Diény, P.Pirro, B. Hillebrands Review on spintronics: Principles and device applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* Vol. 509, 166711 (2020).
3. Puja Dey, Jitendra Nath Roy. *Spintronics: Fundamentals and Applications*, Springer Nature, 273 p. (2cc021)
4. Wu M. W., J. H. Jiang, and M. Q. Weng, Spin dynamics in semiconductors, *Physics Reports* 493 (2010).
5. Нанофізика, наноматеріали, наноелектроніка: навч. посіб. / Ю. М. Поплавко, О. В. Борисов, Ю. І. Якименко. – К.: НТУУ«КПІ», 2012. – 300с.
6. Akerman, J. (2005). *Applied Physics: Toward a Universal Memory*. *Science* 308(5721): 508–510.
7. Renesas, Grandis to Collaborate on Development of 65 nm MRAM Employing Spin Torque Transfer, 1 December 2005
8. Lower Switching Current for Spin-Torque Transfer in Magnetic Storage Devices such as Magnetoresistive Random Access Memory (MRAM). University of Minnesota. Retrieved 15 August 2011.
9. Jim Daughton, *Magnetic Spin Devices: 7 Years from Discover to Product. Where now?* (.pdf), 2004 Materials Research Society Fall Meeting Technical Program, Symposium X--Frontiers of Materials Research--Innovations to Impact, December 1, 2004, Boston, Mass.
10. Dr. Jim Daughton, *Spintronics Applications at NVE, First Annual Center for Nanoscale Systems Nanotechnology Symposium*, May 14, 2004, Cornell University, Ithaca, N.Y.

11. William J. Gallagher and Stuart S. P. Parkin, Development of the magnetic tunnel junction MRAM at IBM: From first junctions to a 16-Mb MRAM demonstrator chip, IBM, 24 January 2006
12. Rajagopalan Desikan et al., On-chip MRAM as a High-Bandwidth, Low-Latency Replacement for DRAM Physical Memories, Department of Computer Sciences, University of Texas at Austin, 27 September 2002
13. Past, Present and Future of MRAM, NIST Magnetic Technology, 2003
14. Мікроелектроніка і наноелектроніка. Вступ до спеціальності: навч. посіб. / Ю. М. Поплавко, О. В. Борисов, В. І. Ільченко та ін. – К.: НТУУ «КПІ», 2010. – 160 с. – Бібліогр.: с. 157.
15. В. Стафеев, Э. Каракушаи Магнитодиоды. - М.: Наука, 1975. - 216 с.
16. А.В.Огнев, А.С.Самардак. «Спинтроника: физические принципы, устройства, перспективы». // Вестник ДВО РАН. № 4, 2006. – сс. 70-80.
17. А. В. Хвальковский. Гигантское магнитосопротивление: от открытия до Нобелевской премии. АМТ&С. (2011).
18. R. Coehoorn (2003). Novel Magnetoelectronic Materials and Devices. Giant magnetoresistance and magnetic interactions in exchange-biased spin-valves. Lecture Notes. Technische Universiteit Eindhoven. (2011)
19. Elliot Brown and Matthew Wormington. An Investigation of Giant Magnetoresistance (GMR) Spinvalve Structures Using X-Ray Diffraction and Reflectivity. The International Centre for Diffraction Data. (2011).
20. B. C. Dodrill, B. J. Kelley. Magnetic In-line Metrology for GMR Spin-Valve Sensors. Lake Shore Cryotronics, Inc. (2011).
21. Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance. — Springer, 2000. — P. 111. — 321 p.
22. Evan J. Telford, Avalon H. Dismukes, Raymond L. Dudley et al Coupling between magnetic order and charge transport in a two-dimensional magnetic semiconductor, Nature Materials (2022).
23. T.Graf, C.Felser, S.P.Parkin. Progress in Solid State Chemistry 39,2011,



P.1

24. V.Alijani, S.Ouardi, G.Fecher, J.Winterlik et al. *Physical Review B*, 84, 2011, P.224416
25. P.Ripka, M.Arafat. *Magnetic Sensors: Principles and Applications Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11680-7> (2019).
26. Yao Y R, Zhu D Z. Sector split-drain magnetic MAGFET structure and model based on standard CMOS technology. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2005, 26: 2005
27. P.J. García-Ramírez, F. Sandoval-Ibarra, E.A. Gutiérrez-Domínguez. A Silicon Magnetic-Field Sensor: Low-Temperature Performance Evaluation. *Journal of Applied Research and Technology*. Vol. 5 No. 3 December 2007, p. 141-149
28. Zhao Xiaofeng, Wen Dianzhong, Zhuang Cuicui, Cao Jingya and Wang Zhiqiang. Fabrication and characteristics of magnetic field sensors based on nano-polysilicon thin-film transistors. *Journal of Semiconductors*. Vol. 34, No. 3. March 2013. p. 036001-1 - 036001-6
29. Bihan F L, Carvou E, Fortin B, et al. Realization of polycrystalline silicon magnetic sensors. *Sensors and Actuators A*, 2001, 88: 133
30. García Ramírez, R.S. Murphy-Arteaga & E. A. Gutiérrez-Domínguez, *Workshop Iberchip, Lima, (1999) 247*
31. Robert M. Fox & Richard C. Jaeger, *IEEE Transactions on electron Devices*, ED-34 (1987) 114
32. Albert K. Hemming, Nelson N. Chan, Jeffrey T. Watt & James D. Plummer, *IEEE Transactions on Electron Devices*, ED-34 (1987) 64
33. Kazuya Masu, You-Wen Yi, Kazuo Tsubouch & Nobuo Mikoshiba. *Workshop on Low Temperature Semiconductor Electronics, Burlington, (1989) 104*
34. Peng K.Q., Zhu J. Simultaneous gold deposition and formation of silicon nanowire arrays // *Journal of electroanalytical chemistry*. – 2003. – Vol.

558. – P. 35–39

35. S. F. Voges & M. Du Plessis. Workshop on Low Temperature Semiconductor Electronics, Burlington, (1989) 38
36. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М., Яцухненко С.Ю. Електричні характеристики ниткоподібних кристалів кремнію в околі переходу метал-діелектрик // Вісник НУ “Львівська політехніка”: Електроніка. – 2013. – № 764. – С. 143–149
37. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Корецький Р.М. Особливості магнітної сприйнятливості ниткоподібних кристалів Si // Журнал фізичних досліджень. – 2012. – Т.16, № 3. – С. 3703 (1–4)
38. M. Vazquez, H. Chiriac, A. Zhukov, L. Panina and T. Uchiyama, “On the state-of-the-art in magnetic microwires and expected trends for scientific and technological studies,” Phys. Status Solidi, vol A208, pp. 493-501, 2011.
39. M. Vazquez, “Advanced magnetic microwires” in Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials, ed. H. Kronmüller and S.S.K. Parkin (Wiley, Chichester, West Sussex, England, 2007), vol. 4, pp. 2193-221.
40. A. Zhukov and V. Zhukova, “Magnetic Properties and Applications of Ferromagnetic Microwires with Amorphous and Nanocrystalline Structure” (Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, NY, 2009), vol. 162, pp. 11788.
41. A. Zhukov, E. Kostitsyna, E. Shuvaeva, S. Kaloshkin, M. Churyukanova, V. Sudarchikova, A. Talaat, V. Zhukova, “Effect of composite origin on magnetic properties of glass-coated microwires,” Intermetallics, vol. 44, pp. 88-93, 2014.
42. J. Olivera, M. Gonzalez, J.V. Fuente, R. Varga, A. Zhukov and J.J. Anaya, “An Embedded Stress Sensor for Concrete SHM Based on Amorphous Ferromagnetic Microwires,” Sensors, vol. 14, pp. 19963-78, 2014.

43. H. Chiriac, M. Tibu, E.E. Moga and D.D. Herea, "Magnetic GMI sensor for detection of biomolecules," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 293, pp. 671-6, 2005.
44. K. Mohri, L.V. Panina, T. Uchuiyama, K. Bushida, M. Noda, "Sensitive and Quick Response Mico Magnetic Sensor Utilizing Magneto-Impedance in Co-rich Amorphous Wires," *IEEE Trans. Magn.* vol. 31, pp. 1266, 1995
45. K. Pirota, M. Hernandez-Velez, D. Navas, A. Zhukov and M. Vazquez, "Multilayer Microwires: Tailoring Magnetic Behaviour by Sputtering and Electroplating," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 14, pp. 266-8, 2004.
46. J. Torrejón, G. Badini, K. Pirota and M. Vázquez, "Design of multilayer microwires with controllable magnetic properties: Magnetostatic and magnetoelastic coupling," *Acta Mater*, vol. 55, pp. 4271-6, 2007.
47. M. Vazquez, H. Pfuetzner, K. Pirota, G. Badini and J. Torrejon, "Multifunctional sensor based based in multilayer magnetic microwire," EU patent PCT/ES2005/070173, 2006
48. V. Kolesar, R. El. Kammouni, M. Kubliha, V. Labas and M. Vazquez, "Mechanical oscillations in multilayer magnetic microwires induced by Joule heating," In: *Proceedings of the INTERMAG 2014, IEEE International Magnetic Conference*, May 4-8, Dresden, 2014
49. I. Astefanoaei, D. Radu and H. Chiriac, "Internal stress distribution in DC joule-heated amorphous glass-covered microwires," *J. of Phys.: Cond. Matter*, vol. 18, pp. 2689-716, 2006
50. M. Vazquez, H. Pfuetzner, K. Pirota, G. Badini and J. Torrejon, "Multifunctional sensor based in multilayer magnetic microwire," EU patent PCT/ES2005/070173, 2006.
51. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Physical Review Letters* 61, 2472 (1988).

52. G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Physical Review B* 39, 4828 (1989).
53. U. Hartmann and R. Coehoorn, *Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance: Fundamentals and Industrial Applications* (Springer, 2000).
54. K.-j. Jin, H.-b. Lu, Q.-l. Zhou, K. Zhao, B.-l. Cheng, Z.-h. Chen, Y.-l. Zhou, and G.-Z. Yang, *Physical Review B* 71, 184428 (2005).
55. C. M. Xiong, Y. G. Zhao, B. T. Xie, P. L. Lang, and K. J. Jin, *Applied Physics Letters* 88, 193507 (2006).
56. N. Rangaraju, P. Li, and B. W. Wessels, *Phys. Review B* 79, 205209 (2009).
57. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* 287, 1019 (2000).
58. T. Khaleque and R. Magnusson. Light management through guided-mode resonances in thin-film silicon solar cells *Journal of Nanophotonics* 083995-1 Vol. 8, 2014
59. B. A. Abdurakhmanov<sup>1</sup>, M. K. Bakhadirkanov, H. M. Iliyev and others. Silicon with Clusters of Impurity Atoms as a Novel Material for Photovoltaics. *Nanoscience and Nanotechnology* 2014, 4(3): 41-43
60. J. Wang, Z. Gu, M. Lu, Di Wu, C. Yuan, S. Zhang, Y. Chen, S. Zhu, and Y. Zhu, *Applied Physics Letters* 88, 252110 (2006).
61. Y. F. Tian, J. Antony, R. Souza, S. S. Yan, L. M. Mei, and Y. Qiang, *Applied Physics Letters* 92, 192109 (2008).
62. X. L. Wang, Q. Shao, A. Zhuravlyova, M. He, Y. Yi, R. Lortz, J. N. Wang, and A. Ruotolo, *Scientific Reports* 5, 9221 (2015).
63. A. Tiwari, J. Narayan, *Journ. of nanoscien. and nanotechn.* 6, 612 (2006).
64. G. Chen, C. Song, and F. Pan, *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* 20, 160 (2013).

65. P. Esquinazi, W. Hergert, D. Spemann, A. Setzer, and A. Ernst, *IEEE Transactions on Magnetics* 49, 4668 (2013).
66. S. B. Ogale, *Advanced Materials* 22, 3125 (2010).
67. M. Stoneham, *Journal of Physics: Condensed Matter* 22, 074211 (2010).
68. O. F. Schirmer, *Journal of Physics: Condensed Matter* 18, R667 (2006).
69. I. Lorite, B. Straube, H. Ohldag, P. Kumar, M. Villafuerte, P. Esquinazi, C. E. R. Torres, S. P. d. Heluani, V. N. Antonov, L. V. Bekenov, A. Ernst, M. Hoffmann, S. K. Nayak, W. A. Adeagbo, G. Fischer, and W. Hergert, *Applied Physics Letters* 106, 082406 (2015).
70. L. Botsch, I. Lorite, Y. Kumar, P. Esquinazi, T. Michalsky, J. Zajadacz and K. Zimmer. Spin-filter effect at the interface of magnetic/non-magnetic homojunctions in Li doped ZnO nanostructures. arXiv:1705.08124v2 [cond-mat.mes-hall] 6 Jul 2017.
71. L. Bergqvist, O. Eriksson, J. Kudrnovský, V. Drchal, P. Korzhavyi, and I. Turek. *Phys. Rev. Lett.* 93, 137202 – Published 24 September 2004
72. Peng K.Q., Yan Y.J., Gao S.P., Zhu J. Synthesis of large-area silicon nanowire arrays via self-assembling nanoelectrochemistry // *Adv. Mater.* – 2002. – Vol. 14. – P. 1164–1167.
73. 1. Kayes B.M., Filler M.A., Putnam M.C., Kelzenberg M.D., Lewis N.S., Atwater H.A. Growth of vertically aligned Si wire arrays over large areas ( $>1 \text{ cm}^2$ ) with Au and Cu catalysts // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 91. – 103110 – 103112.
74. Allen J.E., Hemesath E.R., Perea D.E., et al. High-resolution detection of Au catalyst atoms in Si nanowires // *Nat. Nanotechnol.* – 2008. – Vol. 3. – P. 168–173.
75. Патент на корисну модель № 63926 Україна, МПК Н01L 21/00, С30В 29/00. Спосіб одержання масивів нанокристалів кремнію / Дружинін А.О., Островський І.П., Нічкало С.І., Ховерко Ю.М.; Національний університет “Львівська політехніка” – № и 2011 03520; заявл. 24.03.2011, опублік. 25.10.2011, Бюл. № 20/2011.– 3 с

76. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М, Нічкало С.І. Вирощування нанорозмірних кристалів Si методом газозфазової епітаксії // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”: “Електроніка”. – 2009. – № 646. – С. 11–16.
77. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Нічкало С.І. Особливості створення нанорозмірних кристалів кремнію // Фізика і хімія твердого тіла.– Т.10, №4.–2009.– с.777–780.
78. А.А. Дружинин, И.П. Островский, Ю.Н. Ховерко, С.И. Ничкало. Получение нитевидных нанокристаллов Si и SiGe // Збірник наукових праць „Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології”. – 2011. – Т. 9. – С. 925–931.
79. Аммер С.А., Постников В.С. Нитевидные кристаллы [Текст]: учебное пособие / С.А. Аммер, В.С. Постников.–Воронеж: Воронежский политехнический институт, 1974.– 284с.
80. Wagner R.S. Vapor-liquid- solid mechanism of single crystal growth [Текст] / R.S. Wagner, W.C. Ellis // Appl. Phys. Lett, 1964, V.4, №5.– P.89–90
81. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара [Текст] / Е.И Гиваргизов.– М.: Наука, 1977.– 304с.
82. Баранський П.І., Федоров А.В., Гайдар Г.П. Фізичні властивості кристалів кремнію та германію в полях ефективного зовнішнього впливу // Луцьк:Настир’я, 2000.–280 с.
83. Нічкало С.І. отримання та характеристики ниткоподібних мікро- і нанокристалів Si та твердих розчинів  $Si_{1-x}Ge_x$  для приладних застосувань.- Рукопис. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.01 – твердотільна електроніка.- НУ «Львівська політехніка». Львів, 2012.
84. Даринский Б.М. О зависимости скорости роста нитевидных кристаллов от их диаметров / Б.М. Даринский, О.Д. Козенков, А.А. Щетинин // Физика. – 1986. – Т. 18, №2. – С. 86.

85. A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Yu.M. Khoverko, Ya.V. Gij. Peculiarities of Si-Ge whiskers growth by CTR method. // International Conference "Crystal Materials'2005". Abstracts Book. – Kharkov, 2005. – P. 51.
86. A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Yu.M. Khoverko, Ya.V. Gij. Peculiarities of Si-Ge whisker growing by CTR method. // Functional materials. – 2005. – Vol. 12, № 4. – P.738-741
87. Дружинін А.О., Островський І.П., Ховерко Ю.М., Нічкало С.І. Моделювання кінетики росту нанорозмірних кристалів кремнію // Четверта міжнародна науково-практична конференція МЕТІТ-4, 19–21 травня 2010 р., м. Кременчук, Україна. Збірник тез доповідей. С.137–138
88. Разработка методов получения материалов, обладающих необходимыми механическими характеристиками, – нитевидных полупроводниковых кристаллов и создание на их основе датчиков механических величин: Отчет о НИР (заключ.) / Львов. орд. Ленина политех. ин-т им. Лен. комсомола. – № 1.3.2.5(4).– Львов, 1980. –282 с
89. Аббасов Ш., Бекеша С.Н., Климовская А.И., Байцар Р.И., Островский И.П. Формы роста нитевидных кристаллов Si n-типа // Докл. АН Азейбарджана, 1992, Т.36, № 1-2. – С.41–44
90. Исследование морфологи и магнитных свойств нитевидных кристаллов кремния [Текст] / И.П. Островский, Я.С. Гий, В.М. Цмоць, Ю.В. Павловский // Кристаллография. – 2004.– Т.49, №2.– С. 258–262
91. Климовская А.И. Рентгенометрическое исследование субмикронных нитевидных кристаллов кремния n-типа [Текст] / А.И. Климовская, И.П. Островский, Р.И. Байцар // Изв. АН России. – 1993. –Т. 57, №11. – С. 210
92. Gule E.G. Visible light emission from free-standing filament crystals of silicon / E.G. Gule, G.Yu. Rudko, A.I. Klimovskaya [et al.] // Phys. Stat. Solid. A. – 1997. – V. 161 (2). – P. 565–570.

93. H. Abed, D. Tonneau, S. Nitsche, D. Chaudanson, H. Dallaporta, V. Safarov, H. Jamgotchian. Growth of Silicon Nanowires by Laser-Assisted CVD of Silane. // Proceedings of the TNT2005, Oviedo – Spain, August - 02 September, 2005.
94. Shashank Sharma, Amir A. Yasserli, M. Saif Islam, Theodore I. Kamins, R. Stanley Williams. Controlled Metal-catalyzed Growth of Silicon Nanowires for Device Integration // The Preliminary Program for 2005 Annual Meeting on Nanowire based devices/sensors (Cincinnati, OH), 2005.
95. Druzhinin A.O., Khoverko Yu.M., Ostrovskii I.P., Nichkalo S.I., Nikolaeva A.A., Konopko L.A., Stich I. Investigation of Ga-In contacts to Si and Ge wires for sensor application // Materials of XIII International conference Physics and technology of thin films and nanosystems, 16-21 May, Ivano-Frankivsk.- 2011.- Vol. 1.- P.234.
96. Druzhinin A., Ostrovskii I., Khoverko Y., Nichkalo S. Silicon Nanowires Grown by Chemical Vapour Deposition Method for Photovoltaic Cells // Proceedings of the XXXII International Conference ELNANO 2012, April 10–12, 2012, Kyiv, Ukraine. – Kyiv, 2012. – P. 75–76.
97. A. Druzhinin, I. Ostrovskii, Y. Khoverko, R. Koretskii Strain-induced effects in p-type Si whiskers at low temperatures // Materials Science in Semiconductor Processing.– 2015.– Vol. 40.– P. 766–771.
98. A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii. Investigation of Si-Ge whiskers growth by CVD. // Phys. Stat. Sol. (C). – 2004. – Vol. 1, No.2. – P. 333-336
99. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия / Ю.Д.Гамбург– М.:Техносфера, 2006.–216с.
100. Вячеславов П.М. Гальванотехника благородных и редких металлов/ П.М. Вячеславов –Л. Машиностроение, 1970. – 248с.



101. Eugen G. Decorative und technische Anwendung. In: Krusenstjern A Edelmetall–Galvanotechnik / G.Eugen, V.Leuze – Saulgau Wurrtemberg, 1970.–V.D.7928.– 367 p.
102. Курбатов В.П. Методические указания к лабораторным работам по магнетохимии: [Электрон. ресурс].– Режим доступа до сайту: [http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/special/magnetochem\\_3.html](http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/special/magnetochem_3.html)
103. А.О. Дружинін, О.П. Кутраков, І.Й. Мар’ямова. Тензорезистивні сенсори тиску на основі ниткоподібних кристалів кремнію для широкого діапазону температур. Visnyk of Lviv Polytechnic National University, Electronics, № 708, 2011 P. 64-71.
104. Тихан М. О. Експериментальні дослідження характеристик тензорезистивних сенсорів тиску нестационарних процесів. Вісник НТУУ “КПІ”. Серія ПРИЛАДОБУДУВАННЯ. – 2016. – Вип. 51(1) С. 5-11.
105. I Maryamova, A Druzhinin, E Lavitska. Low-temperature semiconductor mechanical sensors. Sensors and Actuators 85 2000 P. 153–157.
106. Studies of piezoresistance and piezomagnetoresistance in Si whiskers at cryogenic temperatures [Текст] / A. Druzhinin, E. Lavitska, I. Maryamova та ін. // Cryst.Res.Technol.– 2002.– Vol.37, №2–3.– P.243–257.
107. Stress imposing during microcrystals characterization at cryogenic temperatures [Текст] / А.А. Druzhinin, Е.Н. Lavitska, І.І. Maryamova, Н.В. Kunert // HAdvanced Engineering MaterialsH. – 2002. – HVol. 4, № 8H. – P. 589–592.
108. Lavitska E.N. Technical applications of temperature-dependent strain of mounted semiconductor resistors [Текст] / E.N. Lavitska // Functional Materials.– 1998.– V.5, No.1.– P. 100–103.
109. О.В. Бовгира, Р.В. Бовгира, М.В. Коваленко, Д.І. Попович, А.С. Середницький. Вивчення структурних та електронних властивостей кластерів ZnO методом теорії функціонала густини. Журн. Нано-електр.фіз. Т. 5, № 1, 01027(6с) (2013)

110. P. E. Blöchl, (1994) Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 50, 17953
111. Tackett A.R., Holzwarth N.A.W., Matthews G.E. (2001). *Computer Phys. Comm.*, 135, 348.
112. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. (1996). *Phys. Rev. Letters*, 77, 3865.
113. Ernzerhof M., Scuseria G.E. (1999). *J. Chem. Phys.* 110, 5029.
114. Gonze X., Jollet F., Abreu Araujo F., et al. (2016). *Computer Phys. Comm.*, 205, 106.
115. Tran E., Blaha P., Schwarz K., Novák P. (2006). *Phys. Rev. B* 74, 155108(10).
116. F. Jollet, G. Jomard, B. Amadon. (2009). *Phys. Rev. B* 80, 235109(8).
117. Syrotyuk S.V., Shved V.M., Lopatynskiy I.Ye., Shcherban N.O. Електронна структура напівметалевого кристала CoFeMnSi, отримана з урахуванням сильних кореляцій 3d електронів (2016). *J. Nano-Electron. Phys.* 8, 02016(7).
118. Syrotyuk S.V., Lopatynskiy I.Ye., Shved V.M., Shcherban N.O. (2017). Вплив гідростатичного тиску на електронну структуру кристала NiMnAs *J. Nano-Electron. Phys.* 9, 05039(6).
119. Malyk, O.P., Syrotyuk S.V. (2018). *J. Electron. Mater.* 47, 4212
120. S.V. Syrotyuk, Yu.M. Khoverko, N.O. Shcherban, A.A. Druzhinin The spin-resolved electronic structure of doped crystals Si <Ni> and Si <B, Ni>: theoretical and experimental aspects // *Molecular Crystals and Liquid Crystals.*– 2018.– Vol. 674(1).– P. 120–129
121. S.V. Syrotyuk, Yu.M. Khoverko, N.O. Shcherban, A.A. Druzhinin Effect of the strong electron correlation on the spin-resolved electronic structure of the doped crystals Si <B, Fe>, Si <B, Co> and Si <B, Ni> // *Molecular Crystals and Liquid Crystals.*– 2020.– Vol. 700(1).– P. 1–12.
122. S.V. Syrotyuk, Yu.M. Khoverko, N.O. Shcherban, A.A. Druzhinin The spin-resolved electronic structure of the codoped crystals Si <B, V>, Si <

- B, Cr > and Si < B, Mn > // *Molecular Crystals and Liquid Crystals.*– 2021.– Vol. 721 (1).– P. 62–73.
123. Barlian AA, Park SJ, Mukundan V, Pruitt BL. Design and characterization of microfabricated piezoresistive floating element-based shear stress sensors// *Sens Actuators, A.*–2007.–Vol.134/–P.77–87.
124. A.Druzhinin, I.Maryamova, E.Lavitska, Y.Pankov. Physical aspects of multifunctional sensors based on piezothermomagnetic effects in semiconductors// *Sensors and Actuators: A. Physical*, Vol.68/1-3,1998, 229-233.
125. A. Fert, “The present and the future of spintronics”, *Thin Solid Films*, Vol.517, pp.2-5, 2008.
126. I. Zutic, J. Fabian, and S. Das Sarma, “Spintronics: Fundamentals and applications”, *Rev. Mod. Phys.* Vol.76, p.323, 2004.
127. D. Sanchez, C. Gould, G. Schmidt and L. W. Molenkamp, “Spin-Polarized Transport in II–VI Magnetic Resonant-Tunneling Devices”, *IEEE Trans. Electron Devices* 54, 2007, pp. 984 – 990.
128. H. W. Wu, C. J. Tsai, and L. J. Chen, “Room temperature ferromagnetism in Mn<sup>+</sup>-implanted Si nanowires”, *Appl.Phys. Lett.* 90, p. 043121, 2007.
129. Durgun E., D. Cakir, N.Akman, S. Ciraci, “Half-metallic silicon nanowires: First- Principles Calculations”, *Phys. Rev. Lett.* 99(25), p. 256806, 2007.
130. A.Kamra, B.Ghosh and T.K.Ghosh, “Spin relaxation due to electron-electron magnetic interaction in high Lande g-factor semiconductors”, *J. Appl. Phys.* 108, p. 054505, 2010.
131. A.Kaminski, S. Das Sarma, Magnetic and transport percolation in diluted magnetic semiconductors, *Phys. Rev. B* 68 (2003), 235210
132. A.Kaminski, S. Das Sarma, Polaron Percolation in Diluted Magnetic Semiconductors, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), 247202

133. A. Druzhinin, I. Ostrovskii, Yu. Khoverko, S. Nichkalo, R. Koretskyy, Iu. Kogut, “Variable-range hopping conductance in Si whiskers”, *Phys. Status Solidi A* Vol. 211, №2, pp.504–508, 2014.
134. Yatsukhnenko S., Druzhinin A., Ostrovskii I., Khoverko Yu., Chernetskiy M., “Nanoscale conductive channels in silicon whiskers with nickel impurity”, *Nanoscale Research Letters*, Vol. 12:78, pp.1-7, 2017.
135. Liang Wei-Hua, Ding Xue-Cheng, Chu Li-Zhi, Deng Ze-Chao, Guo Jian-Xin, Wu Zhuan-Hua, Wang Ying-Long, “First-principles study of electronic and optical properties of Ni-doped silicon nanowires”, *Acta Phys. Sin.*, Vol. 59, Issue (11): 8071-8077, 2010.
136. A.A.Druzhinin, I.P.Ostrovskii, Yu.M.Khoverko, Iu.R.Kogut, S.I.Nichkalo, J.K.Warchulska, “Magnetic susceptibility of doped Si nanowhiskers”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.12, pp.8690–8693, 2012.
137. Anatoly Druzhinin, Igor Ostrovskii, Yuriy Khoverko, Sergij Yatsukhnenko, “Magnetic properties of doped Si<B,Ni> whiskers for spintronics”, *Journal of Nano Research*, Vol. 39, 2016, pp. 43–54.
138. Druzhinin A.A., I.P. Ostrovskii, Yu.M. Khoverko, N.S. Liakh-Kaguj and Iu.R. Kogut, ”Strain effect on magnetoresistance of SiGe solid solution whiskers at low temperatures”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 14, № 1, pp.18–22, 2011.
139. A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Yu.M. Khoverko, K. Rogacki et al, “Magnetic susceptibility and magnetoresistance of neutron-irradiated doped SI whiskers”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 393, pp.310–315, 2015.
140. Druzhinin, I. Ostrovskii, Y. Khoverko, R. Koretskii, “Strain-induced effects in p-type Si whiskers at low temperatures”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 40, pp. 766–771, 2015.

141. S. Das Sarma, E.H. Hwang, A. Kaminski, Temperature-dependent magnetization in diluted magnetic semiconductors *Phys.Rev. B*67(2003) 155201
142. Antonio Ferreira da Silva, Alexandre Levine and Zahra Sadre Momtaz, Henri Boudinovm, Bo E. Sernelius, “Magnetoresistance of doped silicon”, *Physical Review B* 91, p.214414, 2015.
143. А.И. Вейнгер, А.Г. Забродский, Т.В. Тиснек Магнетосопротивление компенсированного Ge:As на сверхвысоких частотах в области фазового перехода металл-изолятор // ФТП. – 2000.– Т. 34, № 7. – С. 774–782.
144. Yu.M. Khooverko, N.O. Shcherban. Electrical Conductivity and Magnetoresistance of Silicon Microstructures in the Vicinity to Metal-Insulator Transition // *Physics and Chemistry of Solid State*.– 2018.– Vol. 19 (3).– P. 246–253.
145. A. Singh, T. Briere, V. Kumar, Y. Kawazoe. Magnetism in Transition-Metal-Doped Silicon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 146802.
146. R. Jansen, Silicon spintronics, *Nature Materials*, 11, 5 (2012) 400-408
147. S Hikami, A. Larkin, Y. Nagaoka, Spin-Orbit Interaction and Magnetoresistance in the Two Dimensional Random System, *Prog. Theor. Phys.* 63 (1980) 707–710.
148. P. J. Newton, R. Mansell, S. N. Holmes, M. Myronov, and C. H. W. Barnes, Weak localization and weak antilocalization in doped germanium epilayers, *Appl. Phys. Lett.* 110 (2017) 062101
149. S.I. Dorozhkin, A.A. Kapustin, S.S. Murzin, Observation of crossover from weak localization to antilocalization in the temperature dependence of the resistance of a two-dimensional system with spin-orbit interaction, *JETP Letters*, Vol. 97, No. 3 (2013) 149–154
150. V. F. Gantmakher, V. T. Dolgoplov, Localized–delocalized electron quantum phase transitions, *UFN*, Vol. 178, No.1 (2008) 3–24.

151. Yatsukhnenko S., Druzhinin A., Ostrovskii I., Khoverko Yu., Chernetskiy M. Nanoscale conductive channels in silicon whiskers with nickel impurity // *Nanoscale Research Letters*.– 2017.– Vol. 12(78).– P.1-7
152. A. Druzhinin, I. Ostrovskii, Yu. Khoverko, N. Shcherban, A. Lukianchenko Spin-related phenomena in nanoscale Si <B, Ni> whiskers // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.– 2019.– Vol. 473.– P. 331–334
153. D. Maojin, C. Zhaoyang, F. Yanwei, W. Junhua, T. Mingde, C. Xiuyun, "NTC and electrical properties of nickel and gold doped n-type silicon material", *Journal of Semiconductors*, Vol. 30(8) pp.083007-1-083007-4.
154. Liang Wei-Hua, Ding Xue-Cheng, Chu Li-Zhi, Deng Ze-Chao, Guo Jian-Xin, Wu Zhuan-Hua, Wang Ying-Long, "First-principles study of electronic and optical properties of Ni-doped silicon nanowires", *Acta Phys. Sin.*, Vol. 59, Issue (11): 8071-8077, 2010.
155. S. Yatsukhnenko, A. Druzhinin, I. Ostrovskii, Yu. Khoverko, R. Koretskiy, "Impedance of boron and nickel doped silicon whiskers", *Journal of Molecular Crystal and Liquid Crystal*, Vol.661, Issue 1.– pp.12-19
156. E. Pertermann, J. Lutz, H. P. Felsl, T. Basler, H.-J. Schulze and F.-J. Niedernostheide, "Detection of Deep Energy Levels in Semiconductors Using Frequency-Resolved Impedance Spectroscopy", *International Seminar On Power Semiconductors*, At Prague, Volume: 12
157. A. Druzhinin, I. Ostrovskii, Yu. Khoverko, A. Lucyanchenko Spin-dependent transport of DMS on the base silicon whiskers: impedance, structure and properties // *Proceedings of the 2019 IEEE 9th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2019)*, September 15–20.2019, Part 2, Odesa, Ukraine.– 2019.– P. 02M09-1–02M09-6
158. M. Pollak, T.H. Geballe, *Phys. Rev.* 122, 1742 (1961)

159. Anatoly Druzhinin, Yuriy Khoverko, Anton Lucyanchenko, Igor Ostrovskii, Natalia Shcherban Temperature sensors based on metal-silicon microstructure for microsystem technology//Proc. of 2019 XVth Intern. Conf. on Perspective Techn and Methods in MEMS Design, Ukraine, May 22–26, 2019.– P. 153–156
160. A.-T. Le , M.-H. Phan, “Advanced Magnetic Microwires as Sensing Elements for LC-Resonant-Type Magnetoimpedance Sensors: A Comprehensive Review”, *Journal Supercond. Nov. Magn.* 25, 2012, pp.181–195.
161. L. V. Araujo, S. Y. C. Catunda, D. Belfort, M. Denoual, R. C. S. Freire , “SPICE-based dynamical model of a NTC thermoresistive sensor for anemometer applications”, 2015 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference, (I2MTC) At Pisa, Proceedings, 2015.
162. Rafael F. A. Assis, S. Catunda, Diomadson Belfort, Ivan Müller, Energy performance of NTC-based constant temperature anemometers”, 2017 2nd International Symposium on Instrumentation Systems, Circuits and Transducers (INSCIT), Proceedings, 2017.
163. A. H. Mohammadi, M. R. Yuce, S. O. Reza Moheimani, “Frequency Modulation Technique for MEMS Resistive Sensing”, *IEEE Sensors Journal* 2012. *IEEE Sensors Journal*, Vol. 12(8), Aug. 2012, pp. 2690-2698
164. Howard Mason; "Basic Introduction to the use of Magnetoresistive Sensors"; pp. 1-20, Application Note 37, Issue 1, Zetex Semiconductors, 2003.
165. Michael J. Haji-Sheik. Commercial Magnetic Sensors (Hall and Anisotropic Magnetoresistors). *Sensors*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, P.23-43, 2008
166. G. Schmidt, L. Molenkamp. Semiconductor element having a semi-magnetic contact. US Patent App. Pub. US 2004/0113188 A1. Jun. 17,2004

167. Патент на корисну модель № 120820 Україна, МПК H01L 29/82.  
Чутливий елемент мікроелектронного сенсора для вимірювання магнітного поля / Дружинін А.О., Ховерко Ю.М., Яцухненко С.Ю.; Національний університет “Львівська політехніка” – № и 201702800; заявл. 27.03.2017, опублік. 27.11.2017, Бюл. № 22.– 4 с.
168. Ю.М. Ховерко, Н.О. Щербань. Патент України № 135822 від 25.07.2019. Чутливий елемент мікроелектронного сенсора для вимірювання магнітного поля. Заявка на видачу патента U201812880 від 18.01.2019. Бюл.№14.–4 с
169. Temperature Sensors. Analog Devices. <http://www.analog.com>
170. Temperature Sensor Comparison Guide. Watlow Electric Manufacturing Company. <http://www.watlow.com/reference/guides/0205.cfm>





“Затверджую”  
Проректор з науково-педагогічної  
роботи Національного університету  
“Львівська політехніка”

Демидов І.В.  
06 2022 р.

### АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи аспіранта кафедри напівпровідникової електроніки Щербань Наталії Олексіївни „Контрольована модифікація електрофізичних характеристик кремнієвих мікрокристалів легуванням домішками перехідних металів для сенсорної техніки” у науково-дослідній роботі

Ми, комісія в складі: голова комісії – начальник науково-дослідної частини Національного університету “Львівська політехніка” д.т.н. Небесний Р.В. та члени комісії – зав. кафедри НПЕ, професор Дружинін А.О., завідувач відділу науково-організаційного супроводу наукових досліджень к.т.н. Лазько Г.В. та начальник планово-фінансової групи Чулой Т.М., цим актом підтверджуємо, що результати дисертаційної роботи аспіранта кафедри напівпровідникової електроніки Щербань Наталії Олексіївни „Контрольована модифікація електрофізичних характеристик кремнієвих мікрокристалів легуванням домішками перехідних металів для сенсорної техніки”, а саме нові знання про властивості спінової поляризації мікрокристалів кремнію та особливості характеристик датчиків теплових і магнітних величин, створених на основі ниткоподібного кремнію р-типу провідності, що модифіковані домішками перехідних металів, які можуть працювати в екстремальних умовах експлуатації, зокрема у сильних магнітних полях, за низьких температур використовуються при виконанні НДР: «Розроблення наукових і технологічних основ створення елементів мікро- і наносистемної техніки на основі базових сенсорних напівпровідникових кристалів та наноструктур», (2020–2022 рр., номер державної реєстрації 0120U102202), що виконується в рамках наукового напрямку кафедри – «Фізико-хімічні процеси синтезу та контрольованої модифікації властивостей матеріалів функціональної, мікро- та наноелектроніки» (протокол №12 від 17.06.2014).

Голова комісії  
Начальник НДЧ, д.т.н.

Небесний Р.В.

Члени комісії:

Зав. кафедри НПЕ, д.т.н., проф.

Дружинін А.О.

Зав. відділу науково-організаційного  
супроводу наукових досліджень, к.т.н.

Лазько Г.В.

Нач. планово-фінансової групи

Чулой Т.М.