

УДК 537.311.322

## ТЕРМОМЕТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ІНТЕРМЕТАЛІЧНОГО НАПІВПРОВІДНИКА $n$ -ZrNiSn, СИЛЬНОЛЕГОВАНОГО АКЦЕПТОРНОЮ ДОМІШКОЮ Y

© Володимир Ромака<sup>1,2</sup>, Володимир Крайовський<sup>1</sup>, Любов Ромака<sup>3</sup>, Андрій Горинь<sup>3</sup>, 2009

<sup>1</sup>Національний університет “Львівська політехніка”, вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна;

<sup>2</sup>Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України,  
вул. Наукова, 3б, 7960, Львів, Україна;

<sup>3</sup>Львівський національний університет ім. І. Франка, вул. Кирила і Мефодія, 12, 7905, м. Львів, Україна

*Досліджено температурні та концентраційні залежності питомого опору, коефіцієнта термо-ЕРС, а також енергетичні характеристики  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  у діапазонах,  $T = 80 \div 380$  К,  $x = 0 \div 0,25$ .*

*Исследованы температурные и концентрационные зависимости удельного сопротивления, коэффициента термо-ЭДС, а также энергетические характеристики  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  в диапазонах,  $T = 80 \div 380$  К,  $x = 0 \div 0,25$ .*

*The temperature and concentration dependencies of resistivity, thermopower and also power descriptions of  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  semiconductor in ranges,  $T = 80 \div 380$  K and  $x = 0 \div 0,25$ , respectively were investigated.*

**I. Вступ.** У роботі [1] досліджено вплив акцепторної домішки Y на зміну кристалічної структури та розподіл електронної густини інтерметалічного напівпровідника  $n$ -ZrNiSn у концентраційному діапазоні  $x(Y) = 0 \div 0,25$ . Раніше було показано [2], що кристалічна структура нелегованого напівпровідника  $n$ -ZrNiSn є неупорядкованою, зайнятість позицій атомів не відповідає повною мірою структурному типу MgAgAs, спостерігається надлишок атомів Ni, які, як відомо, мають донорну природу щодо атомів Zr. Наявність вакансій у структурі нелегованого  $n$ -ZrNiSn унеможливує його використання як термометричного матеріалу при вимірюванні високих температур. З іншого боку, встановлення факту наявності дефектів донорної природи  $n$ -ZrNiSn дає змогу цілеспрямовано підбирати тип та концентрацію домішок для отримання матеріалів з однозначними залежностями та високими значеннями термо-ЕРС й електроопору для використання як термоелементів засобів вимірювання температури.

Результати рентгеноструктурних досліджень (метод порошку)  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  [1] показали, що кристалічна структура легovanого напівпровідника є набагато досконалішою, ніж структура  $n$ -ZrNiSn. Це, зокрема, проявляється у 100 % зайнятості позицій атомів Zr(Y) та Ni, атоми Y заміщають лише кристалографічні позиції атомів Zr, виступаючи дефектами акцепторної природи, що дає змогу керувати основними фізичними закономірностями функцій перетворення термометричних елементів на основі  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ , а також у

монотонному збільшенні значень періоду елементарної комірки при збільшенні концентрації атомів більшого розміру (Y). Можна зауважити, що аналогічні зміни у кристалічній структурі  $n$ -ZrNiSn, що призводять до “заліковування дефектів” вихідної структури, спостерігались у випадках його легування акцепторними домішками Dy [3] та Sc [4].

Інформація про зайнятість кристалографічних позицій  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  є важливою як з практичного погляду, оскільки інтерметалічні напівпровідники є одними із перспективних термометричних матеріалів [2], так і для розуміння природи електрокінетичних явищ у напівпровідниках. Встановлення механізмів та умов генерації дефектів дає змогу глибше зрозуміти умови отримання максимальних значень електроопору та термо-ЕРС і розробити принципи побудови термометричних елементів з покращеними метрологічними характеристиками.

Результати структурних досліджень дали змогу отримати модель кристалічного стану речовини, максимально наближену до реального стану, що, своєю чергою, дало змогу коректно прогнозувати термометричні характеристики  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  шляхом розрахунку розподілу електронної густини (DOS). З результатів випливає, що  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  є вузькозонним напівпровідником. Заміна Zr на Y не змінює спостережуваної форми DOS відповідно до сильної гібридизації між всіма елементами. Крім того, електронна густина вище від рівня Фермі ( $\epsilon_F$ ) визначається переважно  $d$ -станами

Zr, тоді як валентна зона визначається  $d$ -станами Ni, які перекриваються з  $d$ -станами Zr та  $p$ -станами Sn. Рівень Фермі розташовується у забороненій зоні біля дна зони провідності. Легування  $n$ -ZrNiSn домішкою Y супроводжується дрейфом  $\varepsilon_F$  у напрямку валентної зони, що призведе до зміни типу основних носіїв струму. В експерименті буде відбуватись зміна знака коефіцієнта термо-ЕРС та зменшення значень енергії активації  $\varepsilon^p_1$  із рівня Фермі на край рухливості валентної зони у міру наближення рівня  $\varepsilon_F$  до стелі валентної зони. Розрахунок густини станів на рівні Фермі засвідчує, що для незначних концентрацій домішки Y густина станів визначається  $d$ -електронами Zr з внеском  $d$ -станів Ni. При збільшенні концентрації Y визначальним є внесок  $d$ -електронів Y.

Отже, введення акцепторної домішки Y у кристалічну структуру  $n$ -ZrNiSn буде супроводжуватися

перерозподілом електронної густини, монотонним дрейфом  $\varepsilon_F$  від краю зони провідності до валентної зони та дрейфом по зоні неперервних енергій. Для концентрацій домішки Y, при яких  $\varepsilon_F$  розташовується у забороненій зоні, у  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  буде спостерігатися механізм стрибкової провідності по локалізованих станах. Останнє дасть змогу використати  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  для реалізації термоелементів при вимірюванні низьких температур.

**2. Дослідження термометричних характеристик  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ .** Температурні залежності питомого електроопору  $\ln\rho(1/T)$  та коефіцієнта термо-ЕРС  $\alpha(1/T)$   $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  наведено на рис. 1. Як впливає із наведених залежностей, зразки  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ ,  $x = 0 \div 0,08$ , виявляють напівпровідникові властивості – питомий

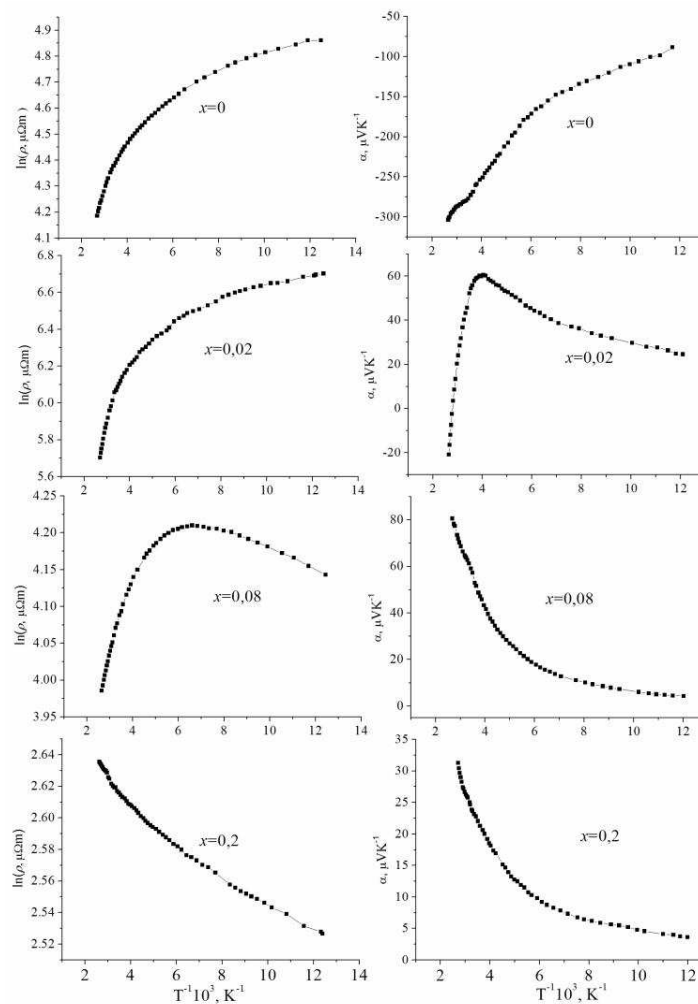


Рис. 1. Температурна залежність питомого опору та коефіцієнта термо-ЕРС  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$

електроопір зменшується із збільшенням температури, а на залежностях  $\ln\rho(1/T)$  та  $\alpha(1/T)$  відзначаються високо- та низькотемпературні активаційні ділянки. Винятком є зразок з  $x = 0,08$ , у якого відсутня низькотемпературна активація на залежності  $\ln\rho(1/T)$ . Для зразків, у яких концентрація домішки Y становить  $x \geq 0,2$ , провідність має металічний характер – електроопір зростає із збільшенням температури. Залежності  $\ln\rho(1/T)$  з високою точністю можуть бути апроксимовані за допомогою співвідношення (1)

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1^p}{k_B T}\right) + \rho_3^{-1} \left(-\frac{\varepsilon_3^p}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму із рівня Фермі на рівень протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність по локалізованих станах.

Свою чергою, температурні залежності коефіцієнта термо-ЕРС  $\alpha(1/T)$   $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  можуть бути апроксимовані за допомогою такої залежності

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left( \frac{\varepsilon_i^\alpha}{k_B T} - \gamma + 1 \right), \quad (2)$$

де  $\gamma$  – параметр, що залежить від природи розсіювання і у випадку  $n$ - $ZrNiSn$  становить 1,04.

Уведення найменших концентрацій домішки Y супроводжується зменшенням значень електропровідності  $\sigma(x)$  (рис. 2), наприклад, при  $T = 80$  К від  $\sigma_{x=0} = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ (мкОм}\cdot\text{м)}^{-1}$  до  $\sigma_{x=0,02} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ (мкОм}\cdot\text{м)}^{-1}$ . Така поведінка  $\sigma(x)$  є зрозумілою і пов'язана із зменшенням густини станів на рівні Фермі при зміні ступеня компенсації напівпровідника електронного типу провідності при уведенні акцепторної домішки. Мінімум на залежності  $\sigma(x)$  відповідає стану повної компенсації напівпровідника – концентрації дефектів донорної та акцепторної природи урівноважені, а в електропровідності одночасно беруть участь вільні електрони та дірки, а також стрибки носіїв по локалізованих станах. Збільшення значень  $\sigma(x)$  при  $x \geq 0,02$  ми пов'язуємо із перетином  $\varepsilon_F$  середини забороненої зони та збільшенням концентрації вільних дірок шляхом їх термічного закиду із  $\varepsilon_F$  на рівень протікання валентної зони.

Характер зміни значень коефіцієнта термо-ЕРС  $\alpha(x)$   $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  узгоджується із наведеними вище аргументами стосовно участі в електропровідності одночасно кількох типів носіїв струму, концентрація яких одночасно змінюється залежно як від кількості

уведених атомів Y, так і від температури через зміну кількості іонізованих акцепторів. Зменшення значень  $\sigma(x)$  на ділянці  $x = 0 \div 0,02$  ми пов'язали із зменшенням внеску вільних електронів напівпровідника через їх захоплення акцепторами. На цій самій концентраційній ділянці значення  $\alpha(x)$  є від'ємними, засвідчують електронний тип провідності напівпровідника, а зменшення значень  $\alpha(x)$  показує зменшення внеску електронів у провідність  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ . Мінімуму на залежностях  $\sigma(x)$ , коли концентрації електронів і дірок практично збігаються, відповідає зміна типу провідності, а значення  $\alpha(x)$  близькі до нуля. При концентраціях  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ ,  $x > 0,02$  вільні дірки визначають провідність напівпровідника, про що свідчить додатний знак коефіцієнта термо-ЕРС. Практична незмінність значень  $\alpha(x)$  у  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ ,  $x \geq 0,12$  вказує на перетин  $\varepsilon_F$  та рівня протікання валентної зони – реалізується перехід електропровідності діелектрик-метал (перехід Андерсона) [5].

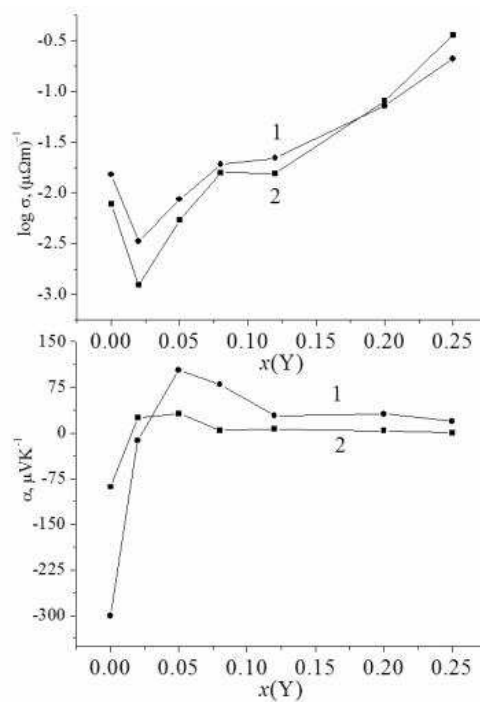


Рис. 2. Зміна значень питомої електропровідності  $\sigma(x)$  та коефіцієнта термо-ЕРС  $\alpha(x)$   $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ :  
1 –  $T = 370$  К, 2 –  $T = 80$  К

Із високо- та низькотемпературних ділянок залежностей  $\ln\rho(1/T)$  та  $\alpha(1/T)$   $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  на основі співвідношень (1) та (2) розраховані значення енергій активації. Так, із високотемпературних активаційних ділянок залежностей  $\ln\rho(1/T)$  вираховані значення

енергій активації з рівня Фермі на рівень протікання зони провідності ( $\varepsilon_1^p$ ), а з низькотемпературних активаційних ділянок – значення енергій активації стрибкової провідності по локалізованих станах ( $\varepsilon_3^p$ ) (рис. 3). Своєю чергою, із високотемпературних активаційних ділянок залежностей  $\alpha(1/T)$  визначено значення енергій  $\varepsilon_1^a$ , а з низькотемпературних – значення енергій  $\varepsilon_3^a$  (рис. 4). Отримані результати, з одного боку, підтверджують зроблені вище висновки стосовно ролі різних типів носіїв та механізмів провідності  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ , а з іншого, дають числові значення стосовно швидкості дрейфу рівня Фермі по забороненій зоні у напрямку валентної зони, а також визначають параметри амплітуди модуляції зон неперервних енергій та її “тонкої структури” [5].

У роботі [3] показано, що значення  $\varepsilon_1^p$  та  $\varepsilon_1^a$ , визначені із активаційних ділянок залежностей  $\ln p(1/T)$  та  $\alpha(1/T)$ , відповідно істотно відрізняються: значення  $\varepsilon_1^p$  дають величину взаємного розташування рівнів Фермі та протікання, а  $\varepsilon_1^a$  – значення амплітуди флуктуації зон неперервних енергій. Значення енергій активації  $\varepsilon_3^p$  та  $\varepsilon_3^a$ , відповідно, сумірні із ступенем заповненості дрібномасштабної флуктуації та її амплітудою (рис.4).

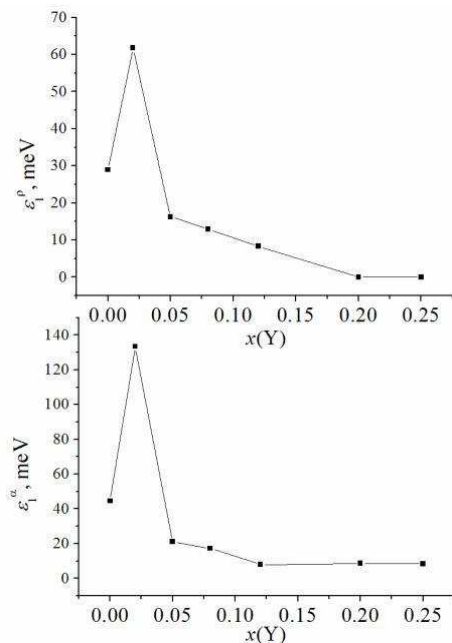


Рис. 3. Зміна значень енергій активації  $\varepsilon_1^p(x)$  та  $\varepsilon_1^a(x)$   $Zr_{1-x}Y_xNiSn$

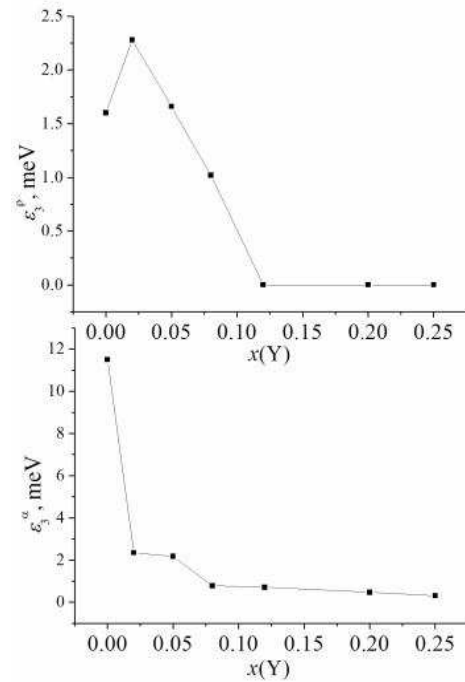


Рис. 4. Зміна значень енергій активації  $\varepsilon_3^p(x)$  та  $\varepsilon_3^a(x)$   $Zr_{1-x}Y_xNiSn$

Значення  $\varepsilon_1^p(x=0) = 28,9$  меВ показує віддаленість рівня Фермі від краю рухливості зони провідності. Те, що саме зони провідності, свідчить від’ємний знак коефіцієнта термо-ЕРС. Уведення найменшої концентрації домішки Y віддаляє рівень Фермі від рівня протікання зони провідності. Значення  $\varepsilon_1^p(x=0,02)$  відображає розташування рівня Фермі практично повністю компенсованого напівпровідника – близько середини забороненої зони. Однак у цьому зразку відзначається незначна перекомпенсація акцепторною домішкою, про що свідчать додатні значення коефіцієнта термо-ЕРС  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ ,  $x = 0,02$ . У такому разі значення  $\varepsilon_1^p(x=0,02) = 61,8$  меВ показують віддаленість  $\varepsilon_F$  від рівня протікання валентної зони. Різкий спад залежності  $\varepsilon_1^p(x)$  в інтервалі  $x = 0,02 \div 0,05$ , а також практично лінійне зменшення на ділянці  $x = 0,05 \div 0,2$  показує динаміку руху рівня Фермі до рівня протікання валентної зони  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ . Зважаючи на лінійний характер залежності  $\varepsilon_1^p(x)$  на ділянці  $x = 0,05 \div 0,2$  (рис. 3), можемо визначити швидкість дрейфу рівня Фермі у напрямку рівня протікання зони провідності:  $\Delta\varepsilon_F/\Delta x = 1,1$  меВ/ат. %. Той факт, що значення  $\varepsilon_1^p(x)$  при  $x \geq 0,2$  дорівнюють нулю, говорить про перетин рівнів Фермі та протікання валентної зони. Для цих

зразків будуть відсутні високотемпературні активаційні ділянки на залежностях  $\ln\rho(1/T)$  (рис. 1).

Поведінка  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  повною мірою узгоджується із моделлю Шкловського–Ефроса стосовно енергетичного стану сильнолегованого та сильнокомпенсованого напівпровідника [5]. Справді, у повністю компенсованому напівпровіднику амплітуда великомасштабної флуктуації є найбільшою, збігається зі значенням енергії активації із рівня Фермі на рівень протікання, а  $\varepsilon_F$  розташовується посередині забороненої зони. Як видно із рис. 3, максимальні значення  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  відзначаються при концентраціях  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ ,  $x = 0,02$ , близьких до стану повної компенсації напівпровідника. Після перекомпенсації  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ ,  $x > 0,02$ , зменшення значень  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  вказує на упорядкування структури і зменшення амплітуди модуляції зон неперервних енергій. Із рис. 3 випливає, що також спостерігається кореляція поведінки залежностей  $\varepsilon_1^\rho(x)$  та  $\varepsilon_1^\alpha(x)$   $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ .

Відзначається також кореляція між значеннями глибини потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації  $\varepsilon_3^\alpha(x)$  та ступенем заповнення цієї потенціальної ями, яка пропорційна до значень енергії стрибкової провідності  $\varepsilon_3^\rho(x)$  сильнолегованого та компенсованого напівпровідника  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  (рис. 4). Як тільки глибина потенціальної ями стає меншою за 0,78 меВ ( $x = 0,12$ ), енергія активації стрибкової провідності є відсутньою – дірки “залівають” дрібномасштабний рельєф валентної зони і спостерігається лише активація електронів із рівня Фермі на рівень протікання валентної зони.

**3. Висновки.** Отже, результати електрокінетичних досліджень легування інтерметалічного напівпровідника n-ZrNiSn акцепторною домішкою Y узгоджуються із результатами структурних досліджень та розрахунку розподілу електронної густини стосовно керування положенням рівня Фермі термометричного матеріалу шляхом відповідного його легування. На основі наведених результатів можемо стверджувати, що отриманий напівпровідниковий твердий розчин  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  є перспективним термометричним матеріа-

лом і за своїми характеристиками, зокрема, амплітудою зміни значень питомого опору та термо-ЕРС на ділянці температур 80 ÷ 380 К переважає нелегований напівпровідник n-ZrNiSn. Перспективність також полягає у тому, що вводиться домішка, яка спричиняє доволі плавний дрейф рівня Фермі на ділянці  $x = 0,02 \div 0,2$  у напрямку рівня протікання валентної зони, а це дає змогу керувати термометричними характеристиками термочутливого елемента, одержати однозначні залежності та високі значення електроопору та термо-ЕРС, а також отримати лінійку матеріалів з різними характеристиками для різних температурних ділянок та реалізувати термоелектроди обох знаків для термоелектричної термометрії.

Робота виконана за грантами Міністерства освіти і науки України (№ 0108U000333 та № 0106U001299) та Національної академії наук України (№ 0106U000594).

1. Ромака В., Крайовський Р., Ромака Л. Прогнозування термометричних характеристик  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  на основі результатів розрахунку розподілу електронної густини // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” “Автоматика, вимірювання та керування”. – 2009. – С. 47–52.
2. Ромака В.А. Фізичні засади розроблення термометричних елементів на основі інтерметалічних напівпровідників: Автореф. дис. ... д.т.н. / НУ “Львівська політехніка”. – Львів, 2008. – 37 с.
3. Ромака В.А., Fruchart D., Ромака В.В., Hlil E.K., Стадник Ю.В., Гореленко Ю.К., Аксельруд Л.Г. Особенности структурных, электрокинетических и магнитных свойств сильно легированного полупроводника  $ZrNiSn$ . Акцепторная примесь Dy // Физ. и техн. полупр. – 2009. – Т.43, вып. 1. – С.11–17.
4. Stadnyk Yu.V., Romaka V.A., Gorelenko Yu. K., Romaka L.P., Fruchart D., Chekurin V.F. Metal-insulator transition induced by changes in composition in  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  solid solution range // Jour. of Alloys and Compounds. – 2005. – V. 400. – P. 29–32.
5. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. – М.: Наука, 1979.