

1. Попов Б. А. *Равномерное приближение сплайнами*. – К.: Наук. думка, 1989. – 272 с. 2. *Температурные измерения / Геращенко О. А., Гордов А. И., Еремина А. К. и др.* – К.: Наук. думка, 1989. – 704 с. 3. Грановский В. А., Сирая Т. Н. *Методы обработки экспериментальных данных при измерениях*. – Л.: Энергоатомиздат. Ленингр. отд-ние, 1990. – 288 с. 4. Денисюк В. П., Марченко Б. Г. *Сплайны и их приложения в задачах моделирования и обработки измерительных сигналов*. – К.: Национальный технический университет Украины "КПИ", 1995. – 246 с. 5. Иващенко А. Н., Шварц Ю. М. *Аппроксимация термометрических характеристик кремниевых диодных сенсоров температуры // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника: Межвед. сб. науч. тр.* – 2003. – Вып. 38. – С. 61–70. 6. Шварц Ю. М., Яганов П. А., Дзюба В. Г. *Нейросетевая аппроксимация термометрической характеристики диодного сенсора // Технология и конструирование в электрон. аппаратуре*. – 2005. – № 5. – С. 18–22. 7. Пізюр Я. В., Попов Б. О.

Побудова многочленних ермітово-чебишовських сплайнів третього степеня // Волинський математичний вісник. – 1995. – Вип. 2. – С. 129–131. 8. Монцибович Б. Р., Криворучко Г. Ф., Малачивский П. С. и др. *Диалоговый пакет программ для аналитической обработки табличных данных (ППП РАДАН – 2)*. – Львов: 1988. – 135 с. – Деп. в Укр. РФАП 27.03.1990, № АП0278. 9. Малачівський П., Андруник В. *Рівномірне сплайн-наближення // Комп'ютерні технології друкарства*. – № 7. – Львів: Українська академія друкарства, 2002. – С. 107–115. 10. Малачівський П. С. *Рівномірне наближення з точним відтворенням значень функції та похідної в заданих точках // Доп. НАН України*. – 2006. – № 9. – С. 80–85. 11. Попов Б. А., Теслер Г. С. *Приближение функций для технических приложений*. – К.: Наукова думка, 1980. – 352 с. 12. Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К. *Машинные методы математических вычислений*. – М.: Мир, 1980. – 279 с. 13. www.lakeshore.com/.../Curve 10.

УДК 621.315.592

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $ZrNiSn_{1-x}In_x$. ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК

© Ромака Володимир¹, Стадник Юрій², Ромака Віталій², Лагун Андрій¹, 2007

¹Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

²Львівський національний університет ім. І. Франка, вул. Університетська, 1, 79000, Львів, Україна

Досліджено температурні та концентраційні залежності питомого опору та коефіцієнта термо-ЕРС напівпровідникового твердого розчину $ZrNiSn_{1-x}In_x$ у діапазонах, $T = 80 \div 380$ К, $x = 0 \div 0,15$. Експериментально встановлена залежність між параметрами флуктуації зон неперервних енергій, глибиною флуктуації та глибиною потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації.

Исследованы температурные и концентрационные зависимости удельного сопротивления и коэффициента термо-ЭДС полупроводникового твердого раствора $ZrNiSn_{1-x}In_x$ в диапазонах, $T = 80 \div 380$ К, $x = 0 \div 0,15$. Экспериментально установлена зависимость между параметрами флуктуации зон непрерывных энергий, глубиной флуктуации и глубиной потенциальной ямы мелкомасштабной флуктуации

The temperature and concentration dependencies of resistivity and thermopower $ZrNiSn_{1-x}In_x$ semiconductor solid solution in ranges, $T = 80 \div 380$ K and $x = 0 \div 0,15$, respectively were investigated. Dependence between the parameters of fluctuation of the continuous energy bands, depth of fluctuation, and depth of the potential well of low-scale fluctuation was experimentally ascertained.

1. Вступ. Розвинута у [1] теорія сильнолегованого та повністю компенсованого напівпровідника передбачає, що максимальна амплітуда флуктуації зон неперервних енергій дорівнює половині ширини забо-

роненої зони напівпровідника ($\epsilon_g/2$), а рівень Фермі (μ) розташовується посередині забороненої зони (рис. 1). Наведені нижче експериментальні результати, поперше, підтверджують теоретичні висновки [1], по-

друге, дають підстави авторам вважати, що енергія активації ε_i^α у сильнолегованому та компенсованому напівпровіднику, визначена з температурних залежностей коефіцієнта термо-ЕРС, співмірна з усередненою амплітудою флуктуації зон неперервних енергій, а її визначення дає змогу оцінити амплітуду флуктуації, по-третє, експериментально встановлена залежність між параметрами флуктуації зон неперервних енергій, амплітудою флуктуації та глибиною потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації.

Зауважимо, що технологія отримання інтерметалічних напівпровідників (сплавлення шихти вихідних компонентів та неконтрольоване швидке охолодження розплаву), а також значні концентрації заряджених домішок призводять до значних флуктуацій зон неперервних енергій [2] (у [1] пропонується розглядати енергетичну модель повністю компенсованого напівпровідника як модель аморфного напівпровідника).

Флуктуації зон проявляються у такий спосіб, що значення енергій активації, визначені з температурних залежностей питомого опору (ε_i^ρ) та коефіцієнта термо-ЕРС (ε_i^α) для одних і тих самих температурних ділянок, істотно відрізняються [3, 4]. У традиційних, слабколегованих напівпровідниках, в яких відсутні флуктуації зон, величина енергетичного бар'єра є інваріантною щодо способів його визначення.

Досліджувалися температурні залежності питомого опору (ρ) та коефіцієнта термо-ЕРС (α), а також структурні характеристики інтерметалічного напівпровідника ZrNiSn при легуванні акцепторною домішкою заміщенням атомів Sn ($4d^{10}5s^25p^2$) на In ($4d^{10}5s^25p^1$) з утворенням твердого розчину заміщення ZrNiSn_{1-x}In_x. Зауважимо, що сильне легування напівпровідника дає змогу спостерігати особливості його кінетичних та термоелектричних властивостей за високих температур [1]. Методики отримання зразків, режими гомогенізувального відпалу, вимірювання питомого електроопору та коефіцієнта термо-ЕРС стосовно міді в температурному діапазоні 80 ÷ 380 К наведено в [3].

2. Дослідження електрокінетичних характеристик ZrNiSn_{1-x}In_x. Температурні залежності питомого електроопору та коефіцієнта термо-ЕРС досліджуваних зразків ZrNiSn_{1-x}In_x наведено на рис. 2. На всіх залежностях $\ln \rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ наявні високотемпературні активаційні ділянки. Для зразків з концентраціями акцепторної домішки, які відповідають

складам ZrNiSn_{1-x}In_x, $x = 0,005$, $x = 0,01$, $x = 0,02$ та $x = 0,15$ на залежностях $\ln \rho(1/T)$ наявні також низькотемпературні активаційні ділянки, які можна пов'язати з стрибковою провідністю. У двох інших зразках складів $x = 0,05$ та $x = 0,1$ низькотемпературні активаційні ділянки відсутні, а значення питомого опору збільшуються із зростанням температури, що є характерним для металічного типу провідності. Для зразків зі складами $x = 0,005$ та $x = 0,01$ на залежностях $\alpha(1/T)$ також можна виділити низькотемпературні активаційні ділянки.

Інтерпретація отриманих результатів, на перший погляд, є доволі простою. Враховуючи, що всі зразки ZrNiSn *a priori* є сильнолегованими та компенсованими напівпровідниками електронного типу провідності, то введення у напівпровідник акцепторної домішки до певних концентрацій збільшить ступінь компенсації напівпровідника *n*-типу провідності. Якщо $N_D = N_A$, настане повна компенсація і подальше збільшення концентрації акцепторної домішки призведе спочатку до перекомпенсації напівпровідника з *n*- на *p*-тип провідності, а далі до зменшення ступеня компенсації напівпровідника, але вже діркового типу провідності.

З високотемпературних ділянок залежностей $\ln \rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ з використанням виразу Мотта [5] для коефіцієнта термо-ЕРС та $\gamma = 1$,

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left(\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T} - \gamma + 1 \right),$$

для всіх досліджуваних зразків визначено значення енергій активації ε_i^ρ та ε_i^α , відповідно (див. таблицю). Як випливає з таблиці, значення енергій активації ε_i^ρ та ε_i^α істотно відрізняються, що вказує на наявність флуктуації зон неперервних енергій. Отриманий результат узгоджується із структурними дослідженнями – локальною аморфізацією ZrNiSn_{1-x}In_x, а також із значними концентраціями домішки – флуктуації зарядженої домішки.

У [6] було висунуто припущення, що в сильнолегованому та компенсованому напівпровіднику енергетичні характеристики флуктуації можуть проявитися при вимірюванні коефіцієнта термо-ЕРС. Так, у разі зміни ступеня компенсації напівпровідника (концентрації домішки) ε_i^α змінюється на величину зміни амплітуди флуктуації зони (рис. 1), а ε_i^ρ – на величину зміни положення рівнів Фермі та протікання. З

наведеного впливає, що величина ε_1^α не повинна бути меншою, ніж величина ε_1^p , що ми і спостерігаємо в експерименті (див. таблицю). Далі, зі збільшенням концентрації акцепторної домішки (ступеня компенсації напівпровідника електронного типу провідності) енергія Фермі зменшується, а потенціальний рельєф збільшується, оскільки електронне екранування по-

слаблюється [2]. Як видно з таблиці, величини ε_1^p та ε_1^α зростають: ε_1^p – на величину зміни взаємного розташування між рівнями Фермі та протікання (від $\varepsilon_1^p_{x=0} = 28,9$ меВ до $\varepsilon_1^p_{x=0,02} = 182,0$ меВ), ε_1^α – на величину зміни амплітуди флуктуації (від $\varepsilon_1^\alpha_{x=0} = 44,6$ меВ до $\varepsilon_1^\alpha_{x=0,02} = 182,6$ меВ).

Концентраційні, структурні та енергетичні характеристики $ZrNiSn_{1-x}In_x$.

x	№ зразка	$N_A, \text{см}^{-3}$	a, нм	$\varepsilon_1^p, \text{меВ}$	$\varepsilon_1^\alpha, \text{меВ}$	$\varepsilon_3^p, \text{меВ}$	$\varepsilon_3^\alpha, \text{меВ}$
0	01	0	0,6109(2)	28,9	44,6	1,6	11,5
0,005	13	$9,5 \cdot 10^{19}$	0,61104(1)	18,3	64,9	1,0	4,9
0,01	14	$1,9 \cdot 10^{20}$	0,6107(6)	48,7	133,1	2,9	5,0
0,02	39	$3,8 \cdot 10^{20}$	0,6099(1)	182,0	182,6	5,6	-
0,05	40	$9,5 \cdot 10^{20}$	0,6099(1)	42,4	59,0	-	-
0,1	19	$1,9 \cdot 10^{21}$	0,6108(4)	42,0	60,1	-	-
0,15	105	$2,9 \cdot 10^{21}$	0,6107(2)	24,2	24,0	0,3	-

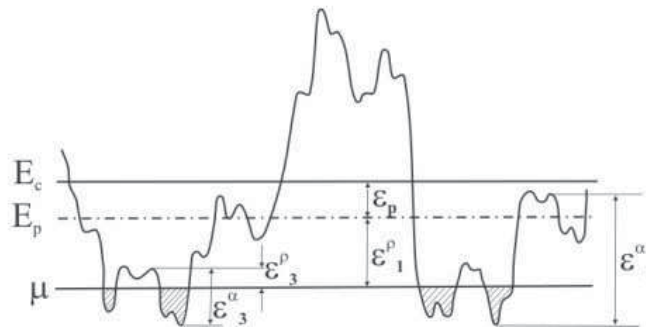


Рис. 1. Енергетична схема сильнолегованого та компенсованого напівпровідника. Верхня пряма лінія зображає незбуджені стани дна зони провідності. Нижня пряма – рівень Фермі. Хвиляста лінія – дно зони провідності, модульоване електростатичним потенціалом зарядженої домішки. Штрих-пунктиром показано рівень протікання електронів. Области, зайняті електронами (краплі), заштриховані

Зміна знака коефіцієнта термо-ЕРС з електронного на дірковий при концентраціях домішки In, що відповідає складам $ZrNiSn_{1-x}In_x$, $x \geq 0,02$, засвідчує факт перекомпенсації напівпровідника. За концентрацій акцепторної домішки, які відповідають складам $x = 0,01 \div 0,02$, (рис. 3, 4), відзначається повна компенсація напівпровідника. У такому разі, згідно з моделлю Шкловського–Ефроса сильнолегованого та повністю компенсованого напівпровідника [1], енергія активації ε_1^p з рівня Фермі на рівень протікання має бути максимальною. Як видно з таблиці, саме при складі твердого розчину $ZrNiSn_{1-x}In_x$, $x = 0,02$, енергія активації ε_1^p є найбільшою.

Цікавим є факт, що величини ε_1^p та ε_1^α при повній компенсації напівпровідника ($x = 0,02$) збігаються, що, як ми вважаємо, є експериментальним підтвердженням моделі Шкловського–Ефроса [1], яка передбачає, що максимальна амплітуда флуктуації зон неперервних енергій дорівнює половині ширини забороненої зони напівпровідника ($\varepsilon_g/2$), а рівень Фермі розташовується посередині забороненої зони (аналог власного напівпровідника). Дійсно, якщо погодитися, що величина ε_1^α у сильнолегованому та компенсованому напівпровіднику співмірна з усередненою амплітудою флуктуації, а ε_1^p – з енергетичним зазором між рівнями Фермі та протікання, то ε_1^p та ε_1^α можуть збігатися лише при повній компенсації напівпровідника: амплітуда флуктуації дорівнює $\varepsilon_g/2$ і відстань між рівнями Фермі та протікання – $\varepsilon_g/2$.

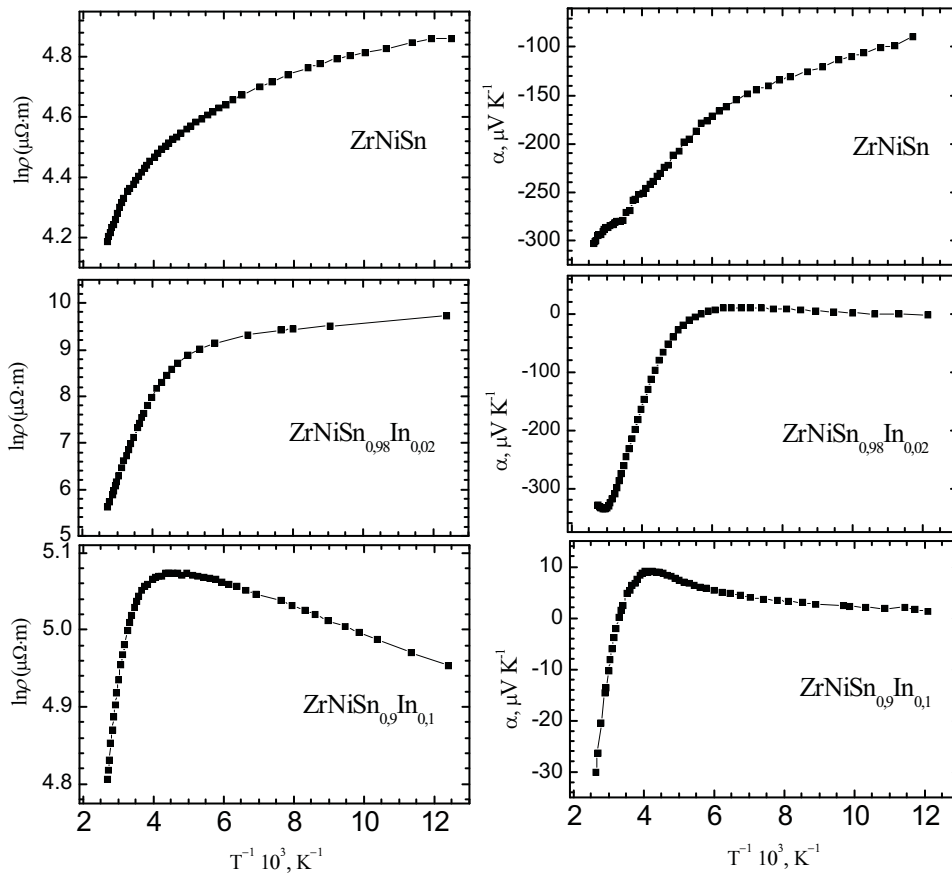


Рис. 2. Температурні залежності питомого опору та коефіцієнта термо-ЕРС $ZrNiSn_{1-x}In_x$.

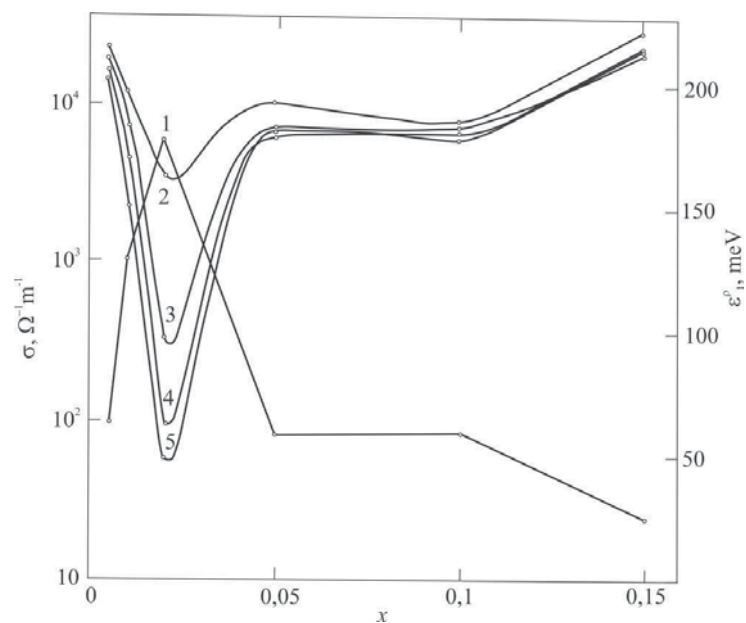


Рис. 3. Залежності енергії активації ϵ_a^0 (1) та електропровідності σ від складу твердого розчину $ZrNiSn_{1-x}In_x$ при 370 К (2), 250 К (3), 160 К (4), 80 К (5).

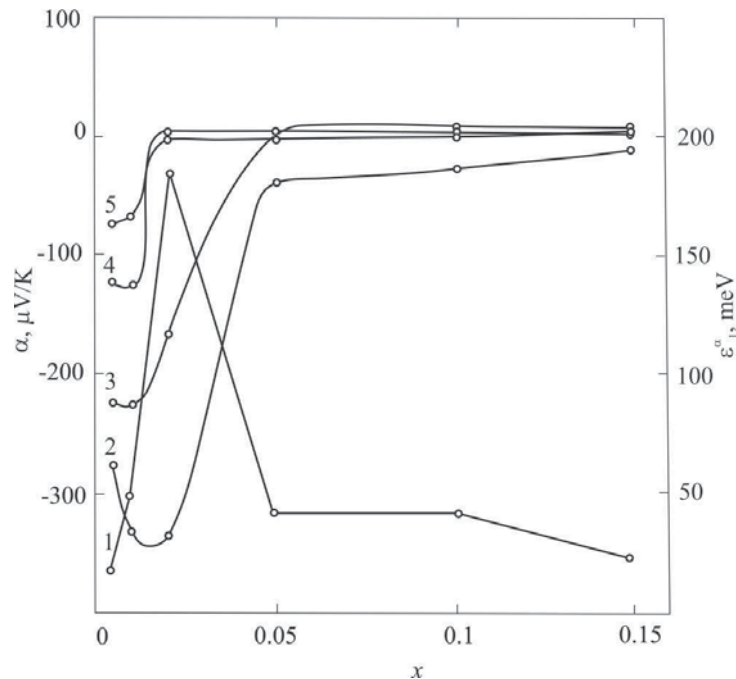


Рис.4. Залежності енергії активації ε_1^a (1) та коефіцієнта термо-ЕРС α від складу твердого розчину $ZrNiSn_{1-x}In_x$ при 370 K (2), 250 K (3), 160 K (4), 80 K (5)

Аналіз залежностей $\alpha(x)$ (рис. 4) показує, що явище перекомпенсації $ZrNiSn_{1-x}In_x$ залежить від температури. Залежність $\alpha(x)$ ($x = 0,005 \div 0,02$) при $T = 80$ K (крива 5) за найменших концентрацій акцепторної домішки проявляє тенденцію до зміни знака. Із зростанням температури на залежностях $\alpha(x)$ з'являється мінімум і в температурному інтервалі $80 < T < 370$ K тенденція до зміни знака (і перекомпенсації) починається при $x \approx 0,01$, а при $T = 370$ K – $x \approx 0,015$.

За концентрацій акцепторної домішки, які відповідають складам $ZrNiSn_{1-x}In_x$, $x > 0,02$, $N_A > N_D$, – отримуємо сильнолегований та сильнокомпенсований напівпровідник p-типу. Подальше збільшення концентрації акцепторної домішки буде понижувати ступінь компенсації напівпровідника і, як результат, буде зменшуватися амплітуда флуктуації зон (ε_1^a). Рівень Фермі буде зміщуватися в напрямку валентної зони – відстань між рівнями Фермі та протікання валентної зони (ε_3^p) буде зменшуватися. Саме такий результат ми спостерігаємо в експерименті (див. таблицю).

Для зразків, в яких на залежностях $\ln \rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ низькотемпературні активаційні ділянки, визначені енергії активації ε_3^p та ε_3^a , відповідно (див. таблицю). Збільшення концентрації акцепторної домішки до моменту перекомпенсації супроводжується збіль-

шенням амплітуди флуктуації від $\varepsilon_1^a_{x=0} = 28,9$ меВ до $\varepsilon_1^a_{x=0,02} = 182,0$ меВ та енергії стрибкової провідності від $\varepsilon_3^p_{x=0} = 1,6$ меВ до $\varepsilon_3^p_{x=0,02} = 5,6$ меВ, що узгоджується з результатами розрахунків [2]. Одночасно відзначається зменшення глибини потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації від $\varepsilon_3^a_{x=0} = 11,5$ меВ до $\varepsilon_3^a_{x=0,01} = 5,0$ меВ. Подальше збільшення концентрації акцепторної домішки призводить до зникнення низькотемпературних активаційних ділянок на залежностях $\ln \rho(1/T)$ через металізацію провідності. Як тільки величина ε_3^p стає співрозмірною з ε_3^a , подальше збільшення концентрації акцепторної домішки (зменшення глибини потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації) призводить до “залиття” електронами дрібномасштабного рельєфу і стрибкова провідність зникає.

3. Висновки. Отже, встановлена кореляція між структурними, енергетичними та електрокінетичними характеристиками напівпровідникового твердого розчину $ZrNiSn_{1-x}In_x$. Сильне легування напівпровідника n- $ZrNiSn$ акцепторною домішкою In до перекомпенсації супроводжується зменшенням рівня Фермі, збільшенням потенціального рельєфу (амплітуди флуктуації) та зменшенням глибини потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації. За концентрацій акцепторної домішки, які змінюють тип провідності з n- на

p- ($x > 0,02$), подальше збільшення концентрації домішки In супроводжується зменшенням потенціального рельєфу та зменшенням глибини потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації. Спостерігається також кореляція між параметрами флуктуації зон неперервних енергій, глибиною флуктуації та глибиною потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації в моделі сильнолегованого та компенсованого напівпровідника Шкловського–Ефроса [1, 2].

Робота виконана за грантами Міністерства освіти і науки України (№ 0106U001299, № 0106U005428).

1. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Полностью компенсированный кристаллический полупроводник как модель аморфного полупроводника // *ЖЭТФ*, 1972,

Т. 62, № 3, С. 1157–1165. 2. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Переход от металлической проводимости к активационной в компенсированных полупроводниках // *ЖЭТФ*, 1971, Т. 61, № 2, С. 817–825. 3. Stadnyk Yu.V., Romaka V.A. et. al. Metal-insulator transition induced by changes in composition in $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ solid solution range // *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, Vol. 400, P. 29–32. 4. Stadnyk Yu.V., Romaka V.A. et. al. Impurity band effect on $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ conduction. Donor impurities // *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, Vol. 421, P. 19–23. 5. Mott N.F. *Metal-insulator transitions* (Taylor & Francis, London-Bristol, 1990). 6. Gorelenko Yu.K., Romaka V.A. Thermoelectric power factor in intermetallic semiconductors with MgAgAs type of structure // *25-th International Conference on Thermoelectrics. Proceedings ICT 2006 (Wien, Austria, 2-10 August, 2006)*. P. 720–725.