

Л.П. Ромака¹, Ю.В. Стадник¹, В.А.Ромака^{2,3}, А.М. Горинь¹, В.Я. Крайовський³
**Дослідження електрокінетичних та магнітних властивостей
напівпровідникового твердого розчину $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$**

¹Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,
e-mail: lyubov.romaka@gmail.com;

²Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України,
вул. Наукова, 3-б, Львів, 79060, Україна;

³Національний університет “Львівська політехніка”, вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

Досліджено особливості кінетичних, енергетичних та магнітних характеристик напівпровідникового твердого розчину $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ у діапазонах: $T = 80 - 400$ К, $x = 0 - 0,10$. Показано, що уведення атомів Rh ($4d^85s^1$) у структуру сполуки $ZrNiSn$ шляхом заміщення атомів Ni ($3d^84s^2$) генерує у кристалі структурні дефекти акцепторної природи, а основними носіями струму $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ за низьких температур стають дірки. На основі аналізу швидкості руху рівня Фермі $\Delta\varepsilon_F/\Delta x$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ у напрямі валентної зони та зміни знаку коефіцієнта термо-ерс з додатного на від’ємний за високих температур висунуто припущення про одночасне з акцепторами генерування структурних дефектів донорної природи (донорно-акцепторні пари), які породжують глибоку донорну зону ε_D^2 .

Ключові слова: електропровідність, коефіцієнт термо-ерс, рівень Фермі.

Стаття постуила до редакції 30.12.2017; прийнята до друку 05.03.2018.

Вступ

Запропонована робота продовжує програму досліджень механізмів електропровідності інтерметалічних напівпровідників n - $ZrNiSn$, n - $HfNiSn$ та n - $TiNiSn$ як за різних способів легування, так і типів уведеної домішки [1]. Важливість таких досліджень пояснюється тим, що термоелектричні матеріали на основі згаданих напівпровідників володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну та стабільними характеристиками у широкому температурному діапазоні ($T = 1,7 - 1000$ К), а оптимізація їхніх характеристик здійснюється відповідним легуванням [2].

Попередні дослідження [3] встановили причину електронного типу провідності n - $ZrNiSn$. Виявилось, що кристалічна структура сполуки $ZrNiSn$ є неупорядкованою, суть якої полягає у частковому, до $\sim 1\%$ ($y \approx 0,01$), зайнятті атомами Ni ($3d^84s^2$) позиції (4a) атомів Zr ($4d^25s^2$), що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи (у Ni більше число d -електронів, ніж у Zr), а в забороненій зоні з’являється донорна зона ε_D^1 . При цьому формула сполуки набирає виду $(Zr_{1-y}Ni_y)NiSn$.

Дослідження напівпровідникових твердих

розчинів заміщення $ZrNi_{1-x}M_xSn$, де $M = Cr, Mn, Fe, Co$, виявили появу електронів невідомого походження, що проявлялося зміною знаку коефіцієнта термо-ерс з додатного на від’ємний за незначних концентрацій атомів заміщення [1] і вказувало на появу вільних електронів невідомого походження. Враховуючи, що кількість $3d$ -електронів Ni більша, ніж Cr, Mn, Fe та Co, очікуваним було генерування лише структурних дефектів акцепторної природи. Очевидно, поява електронів у $ZrNi_{1-x}M_xSn$ пов’язана із наявністю ще одного, невідомого механізму генерування донорів як результат структурних змін, не ідентифікованих рентгенівськими методами.

При дослідженні p - $HfNi_{1-x}Rh_xSn$ показано [4], що з ростом температури за певних концентрацій акцепторів виникає стан, коли практично усі генеровані дефекти акцепторної природи іонізуються (захоплюють вільні електрони), а напівпровідник стає сильно легованим та сильно компенсованим СЛСКН [1, 5]. І це при тому, що число уведених акцепторів на порядок переважало число дефектів донорної природи у n - $ZrNiSn$.

У даному контексті виникає запитання, а якою є природа структурних дефектів донорної природи у твердих розчинах $ZrNi_{1-x}M_xSn$ та $HfNi_{1-x}Rh_xSn$,

отриманих шляхом заміщення атомів Ni, коли у кристалі мали би генеруватися лише структурні дефекти акцепторної природи (Rh ($4d^8 5s^1$) містить менше s -електронів, ніж Ni)? У запропонованій статті, яка є першою частиною досліджень, наведено результати експериментальних вимірювань температурних та концентраційних залежностей кінетичних, енергетичних та магнітних характеристик $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$. Відповідь на поставлене питання можна отримати лише після вивчення особливостей кристалічної та електронної структур $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, чому буде присвячена наступна робота.

I. Методики дослідження

Досліджувалися кінетичні, енергетичні та магнітні характеристики твердого розчину $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$. Зразки синтезовано шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів в електродуговій печі в інертній атмосфері з наступним гомогенізуючим відпалюванням впродовж 720 год. за температури 1073 К. Хімічний та фазовий склад зразків контролювали методом рентгенівського фазового аналізу (дифрактометр DRON-4.0, $FeK\alpha$ -випромінювання) та мікрозондовим аналізатором (електронний мікроскоп РЕММА 102-02). Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого електроопору (ρ), коефіцієнта термо-ерс (α) відносно міді та магнітної сприйнятливості (χ) (метод Фарадея) зразків $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ у діапазонах температур $T = 80 - 400$ К та концентрацій $N_{Rh} \approx 3.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,005$) – $1,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,10$).

II. Дослідження електрокінетичних та енергетичних характеристик $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$

Рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ індексуються у структурному типі MgAgAs [6] і не містять слідів інших фаз. Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків показав їхню відповідність складу шихти, вказуючи на заміщення атомів Ni на Rh.

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ наведені на рис. 1, 2. Залежності $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ (рис. 1) є типовими для сильно легованих та сильно компенсованих напівпровідників [5], а наявні активаційні ділянки вказують на кілька механізмів переносу заряду. Такими механізмами є активація носіїв струму з рівня Фермі ε_F у зони неперервних енергій (високі температури) (окрім $x = 0,10$) та стрибкова провідність (окрім $x \geq 0,03$) по енергетичних станах, близьких до ε_F (низькі температури). Залежності $\ln\rho(1/T)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ описує відоме співвідношення [5]:

$$r^{-1}(T) = r_1^{-1} \exp\left(-\frac{e_1^r}{k_B T}\right) + r_3^{-1} \left(-\frac{e_3^r}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де перший член за високих температур описує активацію носіїв струму ε_1^r з рівня Фермі ε_F на рівні протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність ε_3^r .

Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ описуються залежністю [7]:

$$a = \frac{k_B}{e} \left(\frac{e_i^a}{k_B T} - g + 1 \right), \quad (2)$$

де γ – параметр, що залежить від механізмів розсіювання. З високотемпературних ділянок залежностей $\alpha(1/T)$ обчислено значення енергії активації ε_1^a , які пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій, а з низькотемпературних – значення енергій активації ε_3^a , які пропорційні амплітуді модуляції дрібномасштабної флуктуації СЛСКН [1,5].

З високотемпературної ділянки залежності $\ln\rho(1/T)$ нелегованого напівпровідника n - $ZrNiSn$ (рис. 1) обчислено значення енергії активації електронів з донорної зони ε_D^1 на рівень протікання зони провідності $\varepsilon_1^p = 97,6$ меВ. Про те, що має місце саме активація електронів у зону провідності свідчать від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс n - $ZrNiSn$ за усіх температур. Оскільки рівень Фермі ε_F фіксований на донорній зоні ε_D^1 , то обчислене значення енергії активації електронів ε_1^p відображає глибину залягання рівня Фермі ε_F відносно краю зони провідності. Отриманий результат співпадає з раніше отриманим [1, 3].

Наявність низькотемпературної активації на залежності $\ln\rho(1/T)$ n - $ZrNiSn$ вказує на існування стрибкової провідності по енергетичних станах донорної зони ε_D^1 з енергією активації $\varepsilon_3^p = 11,9$ меВ. У свою чергу, з високо- та низькотемпературних ділянок залежності $\alpha(1/T)$ обчислені значення енергій активації $\varepsilon_1^a = 83,8$ меВ та $\varepsilon_3^a = 11,5$ меВ, відповідно. Оскільки значення енергії активації ε_1^a відображає амплітуду модуляції зон неперервних енергій [1,5], то близькість значень ε_1^a та ε_1^p є ознакою сильної компенсації напівпровідника.

Уведення домішкових атомів Rh у структуру сполуки $ZrNiSn$ супроводжується радикальною зміною як характеру поведінки залежностей $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$, так і значень питомого електроопору та коефіцієнта термо-ерс (рис. 1, 2, 3). Уведення найменшої концентрації атомів Rh ($x = 0,005$) приводить до стрімкого збільшення значень питомого електроопору, наприклад, за температури 80 К від $\rho(x = 0) = 129,1$ мкОм·м до $\rho(x = 0,005) = 2042,6$ мкОм·м. При цьому коефіцієнт термо-ерс $\alpha(x)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ змінює знак з додатного на від'ємний: $\alpha(x = 0) = -88,6$ мкВ/К та $\alpha(x = 0,005) = 7,0$ мкВ/К. Така зміна знаку $\alpha(x)$ була прогнозованою, оскільки передбачається, що у кристалографічній позиції 4с атомів Ni(Rh) генеруються структурні дефекти акцепторної природи. З іншого боку, зміна знаку коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ за температури 80 К

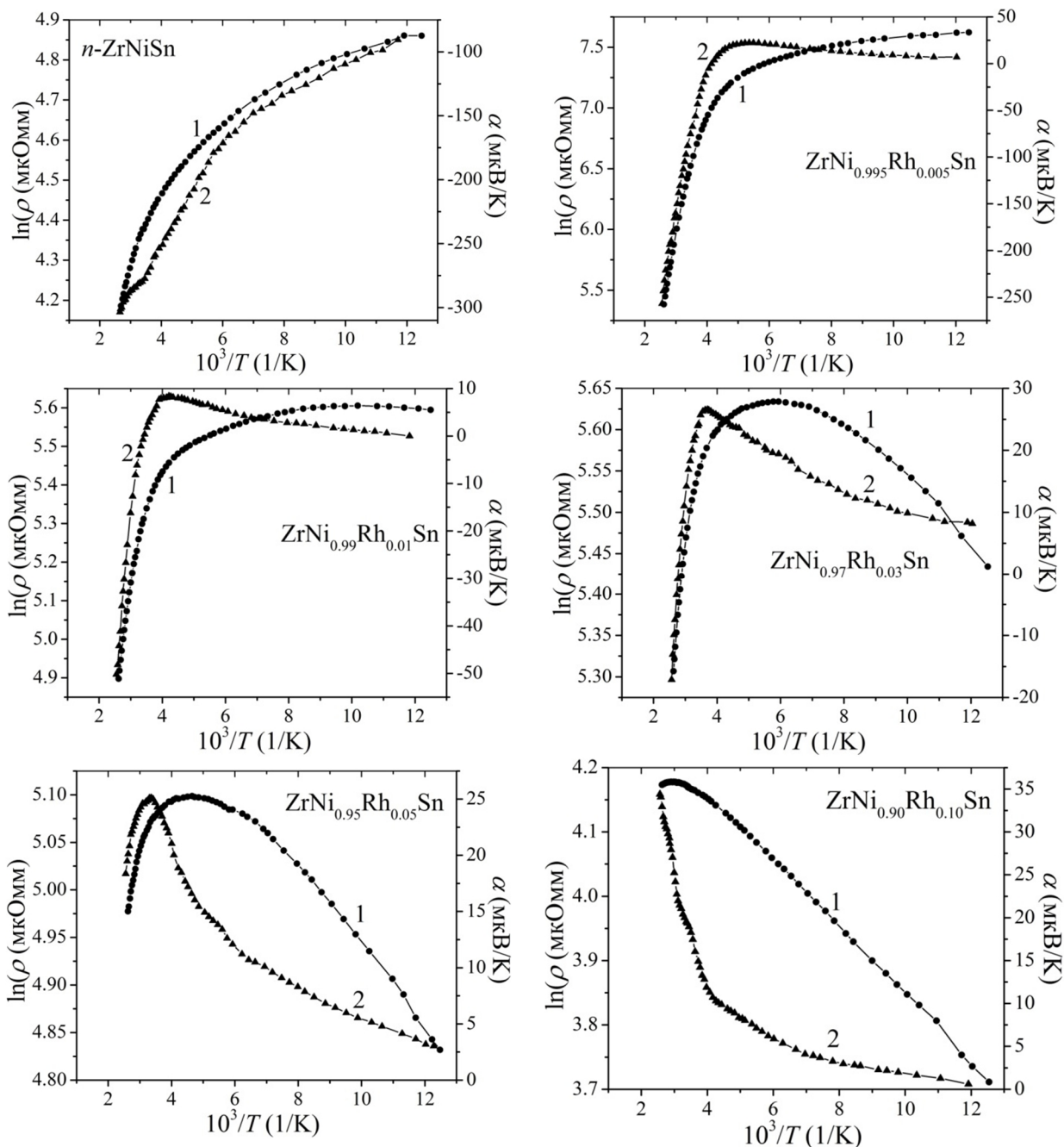


Рис. 1. Температурні залежності питомого електроопору $\ln\rho(1/T)$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (2) $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$.

вказує, що за таких температур число іонізованих акцепторів переважає число іонізованих донорів і дірки стають основними носіями струму, а рівень Фермі ε_F розташовується ближче до валентної зони. При цьому суттєво має збільшитися ступінь компенсації (співвідношення донорів та акцепторів) СЛСКН [1, 5].

З високотемпературної ділянки залежності $\ln\rho(1/T)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0,005$, обчислено значення енергії активації електронів $\varepsilon_1^{\rho}(x = 0,005) = 127,2$ меВ (рис. 4). Отриманий результат свідчить, що рівень Фермі ε_F за концентрації $x = 0,005$ заглибився у заборонену зону напівпровідника і розташовується ближче до валентної зони, ніж до зони провідності. Такий дрейф рівня Фермі ε_F від зони провідності є типовою реакцією легування напівпровідника

електронного типу провідності акцепторною домішкою.

На збільшення ступеню компенсації $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0,005$, вказують обчислені значення енергії активації $\varepsilon_1^{\alpha}(x = 0,005) = 219,8$ меВ з високотемпературної ділянки залежності $\alpha(1/T)$ (рис. 4). Якщо у n - $ZrNiSn$ амплітуда модуляції зон неперервних енергій, яка відображає співвідношення іонізованих донорів та акцепторів, становить $\varepsilon_1^{\alpha} = 83,8$ меВ, то у випадку $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0,005$, дане співвідношення зросло у $\sim 2,6$ рази, що і зумовило розташування рівня Фермі ε_F глибоко у забороненій зоні.

Ми вважаємо, що за низьких температур та найменшої концентрації Rh ($x = 0,005$) енергія активації електрона є недостатньою, щоб закинути

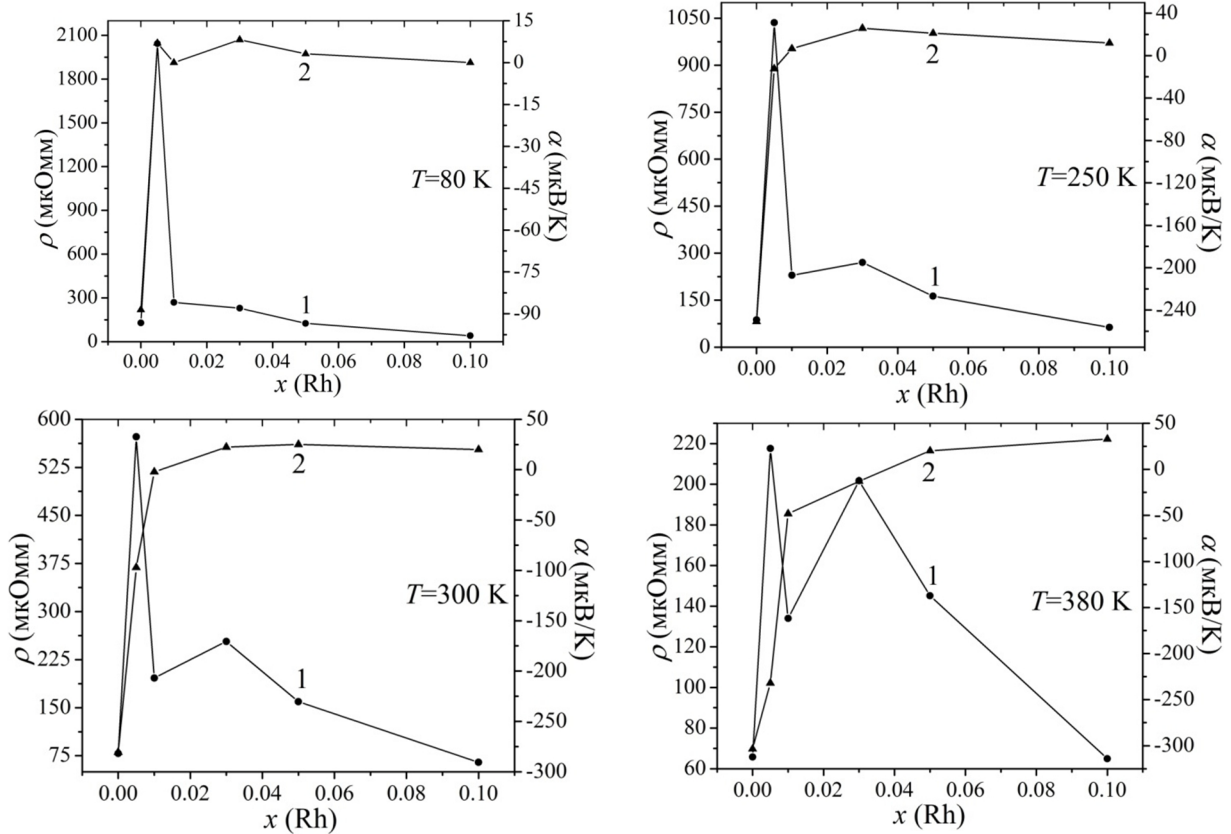


Рис. 2. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x)$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ (2) $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ за різних температур.

його у зону провідності (іонізувати донори) у силу глибокого залягання донорної зони ϵ_D^1 відносно краю зони провідності. Тому концентрація вільних дірок переважає концентрацію електронів і дірки є основними носіями струму. При вищих температурах, коли стає можливою іонізація донорів (активація електронів у зону провідності) зростає концентрація вільних електронів, яка починає переважати концентрацію дірок. За цих умов змінюється знак коефіцієнта термо-ерс $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0,005$, з додатного на від'ємний, а рівень Фермі ϵ_F тепер розташовується біля середини забороненої зони, однак ближче до зони провідності, на що вказують від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс. Нагадаємо, що за умови рівності концентрацій вільних електронів та дірок (іонізованих донорів та акцепторів) рівень Фермі ϵ_F розташувався би посередині забороненої зони СЛСКН [5]. Можемо припустити, що за найменшої концентрації домішки $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0,005$, число генерованих акцепторів є недостатнім, щоб захопити всі вільні електрони, а глибина залягання донорної зони ϵ_D^1 є набагато більшою, ніж акцепторної ϵ_A .

Якщо концентрація дірок у $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ пов'язана виключно з генеруванням акцепторів у позиції 4с атомів Ni при заміщенні Ni на Rh і лінійно росте при збільшенні концентрації Rh, то концентрація електронів мала би зменшуватися за таким же законом при «виморожуванні» на генеровані акцепторні стани. В ідеалі, на число генерованих акцепторів зменшиться число електронів при їхньому захопленні акцепторами

(іонізація акцепторів). Як видно з рис. 3, за температур $T_{инв.} \geq 254\text{ K}$ коефіцієнт термо-ерс $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0,005$, змінює знак з додатного на від'ємний вказуючи, що електрони знову стають основними носіями струму (як у n - $ZrNiSn$). Цей результат узгоджується з зробленим вище висновком, що число генерованих акцепторів є недостатнім, щоб захопити всі електрони, а глибина залягання донорної зони ϵ_D^1 є більшою, ніж акцепторної ϵ_A .

Може здатися, що поведінка $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ при легуванні напівпровідника електронного типу провідності найменшою концентрацією акцепторної

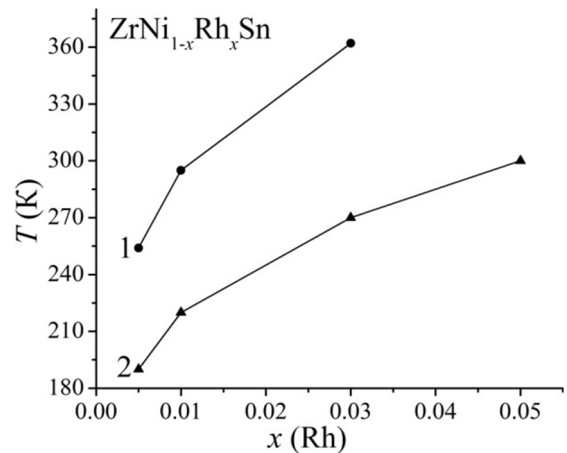


Рис. 3. Зміна значень температури інверсії $T_{инв.}$ знаку коефіцієнта термо-ерс α з додатного на від'ємний (1) та екстремуму $T_{макс.}$ на залежностях $\alpha(1/T)$ (2) $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$.

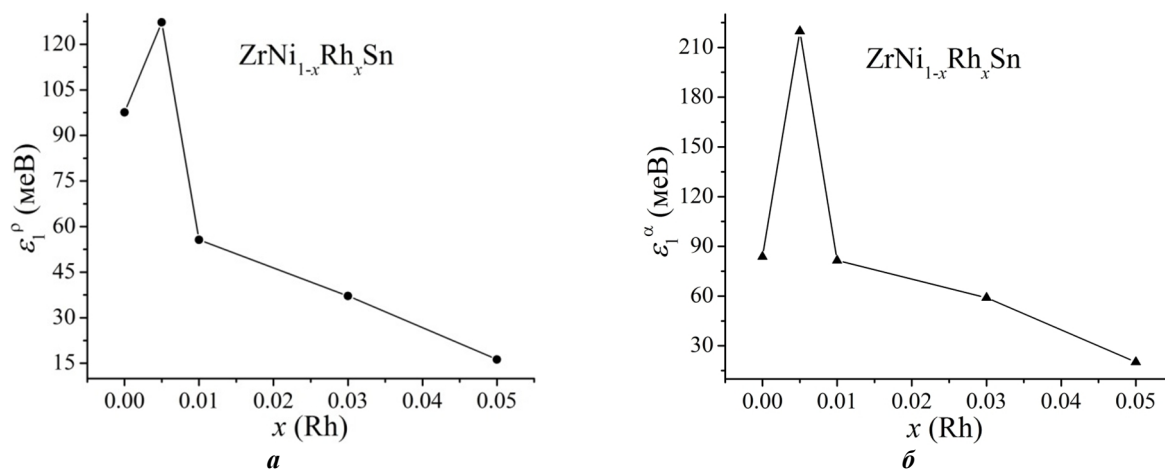


Рис. 4. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^\rho(x)$ (а) та $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (б) $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$.

домішки Rh ($x = 0,005$) пов'язана лише із зменшенням числа вільних електронів внаслідок їхнього «виморожування» на генеровані акцепторні рівні при заміщенні атомів Ni на Rh. У випадку $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ зменшення числа електронів при найменших концентраціях Rh пов'язане ще з одним механізмом, в основі якого структурні зміни при упорядкуванні структури напівпровідника.

Вище згадувалося, що структура ZrNiSn є неупорядкованою через часткове зайняття атомами Ni позиції Zr (4a), що генерує дефекти донорної природи [3]. Дослідження структури твердих розчинів $\text{ZrNi}_{1-x}\text{M}_x\text{Sn}$ показали [1], що за концентрації $x \approx 0,01$ всі атоми Ni покидають позицію 4a: структура упорядковується, а дефекти «заліковуються». Попередні результати досліджень структури $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ показують дієвість даного механізму «залікування» дефектів у позиції Zr (4a), що приведе до зменшення числа вільних електронів (аналізу кристалічної та електронної структур $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ буде присвячено наше наступне дослідження).

Таким чином, у випадку $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ на ділянці концентрацій $x = 0,005 - 0,10$ припущення, що на число генерованих акцепторів зменшується число вільних електронів, вимагає корекції: швидкість зменшення числа вільних електронів є більшою у порівнянні зі швидкістю наростання концентрації вільних дірок у силу:

- «виморожування» електронів на генеровані акцепторні рівні (зону) при заміщенні атомів Ni на Rh;

- зменшення числа донорів при упорядкуванні структури у результаті витіснення атомів Ni з позиції 4a атомів Zr («залікуванням» дефектів донорної природи).

Тому висновок, що у $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, $x = 0,005$, число генерованих акцепторів є недостатнім, щоб захопити всі електрони, має право на існування, оскільки концентрація структурних дефектів донорної природи у $n\text{-ZrNiSn}$ становить у $\approx 0,01$ ($(\text{Zr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{NiSn}$) [3] і є у два рази більшою, ніж число генерованих акцепторів ($x = 0,005$).

У даному контексті цікаво розглянути поведінку кінетичних та енергетичних характеристик

$\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, $x \geq 0,01$, коли число уведених акцепторів відповідає або переважає число наявних донорів у $n\text{-ZrNiSn}$. Так, при збільшенні концентрації домішки Rh ($x > 0,005$) за температури 80 K значення питомого електроопору $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ так само стрімко зменшуються від значень $\rho(x = 0,01) = 269,0$ мкОм·м до $\rho(x = 0,05) = 125,4$ мкОм·м та $\rho(x = 0,10) = 40,9$ мкОм·м. Можемо стверджувати, що за малих концентрацій акцепторної домішки Rh максимум на залежності $\rho(x)$ $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ у районі концентрації $x \approx 0,005$ (рис. 2) пов'язаний з виснаженням донорів, значення питомого електроопору максимальні і напівпровідник є сильно компенсованим. У свою чергу, додатні значення коефіцієнта термо-ерс $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, $x = 0,005 - 0,10$, за температури 80 K вказують, що концентрація іонізованих акцепторів є більшою, ніж донорів, а рівень Фермі ε_F мав би дрейфувати у напрямі валентної зони, що супроводжується збільшенням числа вільних дірок і їхнім внеском у провідність напівпровідника (рис. 2).

Стрімке зменшення значень енергій активації $\varepsilon_1^\rho(x)$ та додатні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (рис. 1) від $\varepsilon_1^\rho(x = 0,005) = 127,2$ меВ до $\varepsilon_1^\rho(x = 0,01) = 55,7$ меВ та $\varepsilon_1^\rho(x = 0,05) = 16,3$ меВ однозначно показують, що рівень Фермі ε_F рухається саме у напрямі валентної зони (рис. 4). Така поведінка рівня Фермі ε_F може бути спричинена лише появою у кристалі $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ акцепторів, які захоплюють вільні електрони, зменшуючи їхню концентрацію, що збільшує ступінь компенсації напівпровідника (співвідношення акцепторів та донорів).

Однак, виникає запитання, чому різною є швидкість руху рівня Фермі ε_F $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ у напрямі валентної зони на ділянках концентрацій $x = 0,005 - 0,01$ та $x = 0,01 - 0,10$? Адже концентрація домішки Rh у $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, $x = 0 - 0,10$, росте за лінійним законом, то таким же чином має збільшуватися число генерованих структурних дефектів акцепторної природи. У такому разі, рівень Фермі ε_F після перекомпенсації напівпровідника мав би рухатися до валентної зони з однаковою швидкістю. Однак, на ділянках концентрацій $x = 0,005 - 0,01$ та $x = 0,01 - 0,10$ нахил залежності $\varepsilon_1^\rho(x)$ є різним.

Із лінійного характеру поведінки $\varepsilon_1^\rho(x)$ на ділянці

концентрацій $x = 0,005 - 0,01$ можна стверджувати, що рівень Фермі ϵ_F наближається до валентної зони з швидкістю $\Delta\epsilon_F/\Delta x \approx 143$ меВ/%Rh, а на ділянці концентрацій $x = 0,01 - 0,10$ ця швидкість майже у 18 разів менша і становить $\Delta\epsilon_F/\Delta x \approx 8$ меВ/%Rh. Оскільки положення рівня Фермі ϵ_F задається співвідношенням іонізованих донорів та акцепторів, то суттєво менша швидкість руху ϵ_F до краю валентної зони на ділянці концентрацій Rh $x = 0,01 - 0,10$ свідчить, що поряд з акцепторами генеруються донори невідомого походження, які «гальмують» цей рух. Додатні значення коефіцієнта термо-ерс показують, що число генерованих акцепторів все ж переважає число генерованих донорів невідомого походження.

Даний висновок узгоджується з результатами зміни значень енергії активації $\epsilon_1^a(x)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x \geq 0,005$, (рис. 4), яка відображає ступінь компенсації напівпровідника. Одночасне генерування у кристалі дефектів донорної та акцепторної природи супроводжується зміною ступеню компенсації, а також зміною амплітуди модуляції зон неперервних енергій СЛКН [1, 5] за законом, що відображає співвідношення іонізованих акцепторів та донорів. На зменшення ступеню компенсації $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x \geq 0,005$, вказує зменшення значень енергії активації від $\epsilon_1^p(x = 0,005) = 127,2$ меВ до $\epsilon_1^a(x = 0,01) = 81,5$ меВ та $\epsilon_1^a(x = 0,05) = 20,2$ меВ, що може спостерігатися лише за умови легування напівпровідника p -типу провідності акцепторною домішкою.

З іншого боку, у зразках $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0,01$ та $x = 0,03$, за температур $T \approx 295$ К та $T \approx 362$ К, відповідно, знак коефіцієнта термо-ерс також, як і при $x = 0,005$, змінюється з додатного на від'ємний за $T_{инв}$. (рис. 3), а електрони знову стають основними носіями струму. І це при тому, що концентрація генерованих акцепторів в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x > 0,01$, набагато перевищує число донорів з енергією ϵ_D^1 у n - $ZrNiSn$ (число Ni у позиції Zr (4a)). Така поведінка коефіцієнта термо-ерс в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ за $T = T_{инв}$ можлива лише за умови, що у напівпровіднику, поряд з домішковою акцепторною зоною ϵ_A , генеруються донори, енергетичні рівня яких утворюють донорну зону ϵ_D^2 , глибшу, ніж ϵ_D^1 , а для іонізації донорів ϵ_D^2 та подолання енергетичного бар'єру до зони провідності потрібні більші енергії. До слова, недавні дослідження твердого розчину $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ показали [8], що при зайнятті атомом Ga ($4s^24p^1$) позиції 4b атомів Sn ($5s^25p^2$) одночасно генеруються як дефекти акцепторної природи, так і донорної (донорно-акцепторні пари) у вигляді вакансій у позиції 4b.

На появу нового джерела вільних електронів – донорної зони ϵ_D^2 , вказує зміна значень $\rho(x)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ за різних температур (рис. 2). Можемо бачити, що при підвищенні температури ($T > 80$ К) залежність $\rho(x)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ трансформується, відображаючи зміни в електронній структурі напівпровідника. На залежності $\rho(x)$ за температури $T = 250$ К за концентрації $x \approx 0,03$ спочатку з'являється сходинка, яка поступово переростає в екстремум ($T = 380$ К), значення питомого

електроопору в якому є близьким до значення $\rho(x = 0,005)$.

За концентрацій $x \geq 0,01$, коли число генерованих акцепторів переважає число донорів у n - $ZrNiSn$, при підвищенні температури з $T = 80$ К до $T = T_{инв}$, знак коефіцієнта термо-ерс змінюється з додатного на від'ємний (рис. 4). Тобто, для зразків $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0,01$ та $x = 0,03$, температури $T \approx 295$ К та $T \approx 362$ К, відповідно, є достатніми для подолання електроном енергетичного бар'єру між зоною провідності та донорною зоною ϵ_D^2 . З наведеного можна зробити висновок, що чим більше число акцепторів генерується у напівпровіднику $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, тим потрібно більші енергії (вищі температури), щоб число іонізованих донорів ϵ_D^2 переважало число іонізованих акцепторів ϵ_A . Це означає, що дефекти донорної природи утворюються одночасно з дефектами акцепторної природи. Таке одночасне генерування поряд з акцепторами донорів ϵ_D^2 , які компенсують акцептори, змушує рівень Фермі ϵ_F залишатися у забороненій зоні навіть за високої концентрації акцепторів.

І лише при складах твердих розчинів $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0,05$ та $x = 0,10$, коли вміст акцепторної домішки на порядок переважає концентрацію донорів ϵ_D^1 у n - $ZrNiSn$, ми не спостерігаємо зміни значень коефіцієнта термо-ерс у силу обмеженого температурного діапазону вимірювань ($T = 80 - 400$ К). Відсутність високотемпературної активаційної ділянки на залежності $\ln\rho(1/T)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0,10$, свідчить, що рівень Фермі ϵ_F зайшов у валентну зону, відбувся перехід діелектрик-метал (перехід Андерсона) [7]. Однак, наявність максимуму на залежності $\ln\rho(1/T)$ та початок формування високотемпературної активації може свідчити, що за вищих температур рівень Фермі ϵ_F вийде із валентної зони у заборонену. Це можливо лише за умови, що поряд з дірками у провідності напівпровідника $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ беруть участь вільні електрони невідомого походження.

Аналіз поведінки низькотемпературних ділянок залежностей $\ln\rho(1/T)$ у зразках $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x \geq 0,01$, (рис. 1) вказує на відсутність стрибкового механізму провідності по локалізованих станах домішкової

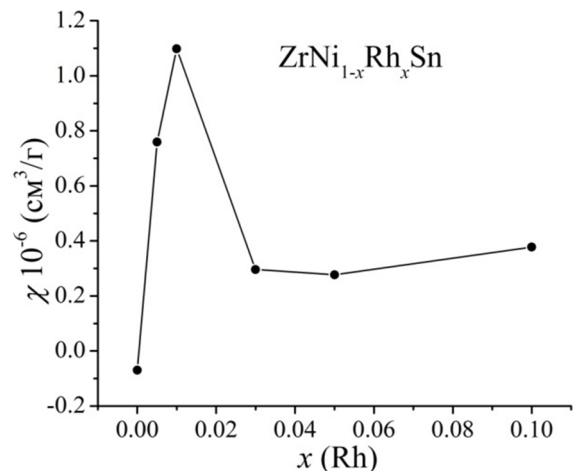


Рис. 5. Зміна значень магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$.

акцепторної зони ε_A , що можливе за умови розташування акцепторної зони ε_A поблизу стелі валентної зони та значних концентрацій домішки, коли хвильові функції локалізованих станів акцепторної зони перекриваються [1, 5].

Цікавими виявилися результати досліджень магнітної сприйнятливості χ $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ (рис. 5), які підтверджують висновок про одночасне генерування у твердому розчині структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Дослідження показали, що зразки $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, $x \geq 0,01$, є парамагнетиками Паулі, в яких магнітна сприйнятливість χ визначається виключно електронним газом і пропорційна густині станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$. Як видно з рис. 5, залежність $\chi(x)$ за $x > 0,01$ стрімко змінює нахил, виходить на плато і незначно змінюється до $x = 0,10$. Тобто, збільшення концентрації акцепторної домішки і можливе збільшення концентрації вільних дірок практично не змінює значень $g(\varepsilon_F)$ напівпровідникового твердого розчину $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$. Така поведінка $\chi(x)$ ($\chi \sim g(\varepsilon_F)$) можлива за умови появи у $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ носіїв струму протилежного знаку близької до дірок концентрації як результат генерування донорно-акцепторних пар, що зумовить незмінність густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$. Зазначимо, що напівпровідник $n\text{-ZrNiSn}$ не є парамагнетиком Паулі, а слабким діамагнетиком, про що свідчать від'ємні значення

магнітної сприйнятливості: $\chi(x=0) = -0,07 \text{ см}^3/\text{г}$. Тому ріст залежності $\chi(x)$ на ділянці концентрацій $x = 0 - 0,005$ не пов'язаний зі збільшенням значень $g(\varepsilon_F)$.

Висновки

Таким чином, на основі наведених результатів можемо припустити, що в $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ для забезпечення стійкості структури та принципу електронейтральності одночасно генеруються як структурні дефекти акцепторної природи, так і донорної (ефективний заряд яких є протилежним), концентрація яких росте при збільшенні вмісту Rh. Встановлення механізму генерування та природи донорів ε_D^2 вимагає додаткових досліджень напівпровідникового твердого розчину $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, чому буде присвячена наша наступна робота.

Ромака Л.П. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Стадник Ю.В. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Ромака В.А. – професор, д.т.н., к.ф.-м.н.;
Горинь А.М. - к.х.н., старший науковий співробітник;
Крайовський В.Я. - к.т.н., доцент, проректор.

- [1] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник, Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування (Видавництво Львівської політехніки, Львів, 2011).
- [2] Л.И. Анатычук, Термоэлементы и термоэлектрические устройства (Наукова думка, Київ, 1979).
- [3] V.A. Romaka, D. Fruchart, V.V. Romaka, E.K. Hlil, Yu.V. Stadnyk, Yu.K. Gorelenko, L.G. Akselrud, Semiconductors 43(1), 7 (2009).
- [4] V.A. Romaka, P. Rogl, Yu. Stadnyk, V.V. Romaka, E.K. Hlil, V.Ya Krayovskyy, A.M. Horyn, Semiconductors 47(9), 1145 (2013).
- [5] B. I. Shklovskii and A. L. Efros, Electronic Properties of Doped Semiconductors (Springer, NY, 1984).
- [6] В.В. Ромака, Л.П. Ромака, В.Я. Крайовський, Ю.В. Стадник, Станіди рідкісноземельних та перехідних металів (видавництво Львівської політехніки, Львів, 2015).
- [7] Н. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах (Мир, Москва, 1982).
- [8] Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.В.Ромака, В.Я. Крайовський, П.-Ф. Рогль, А.М. Горинь, Фізика і хімія твердого тіла 18(2), 187 (2017).

Study of Electrokinetic and Magnetic Properties of $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ Semiconductive Solid Solution

¹*Ivan Franko National University of Lviv, 6, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine,
e-mail: lyubov.romaka@gmail.com*

²*Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics National Academy of Sciences of Ukraine, 3-b,
Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine;*

³*National University "Lvivska Politechnika", 12, S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine*

The features of electrokinetic, energy state and magnetic characteristics of $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ semiconductive solid solution were investigated in the range: $T = 80 - 400$ K, $x = 0 - 0.10$. It was shown that substitution of Ni atoms ($3d^84s^2$) by Rh atoms ($4d^85s^1$) in the structure of $ZrNiSn$ compound generated the structural defects with acceptor nature, and holes became the main charge carriers in the $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ at low temperature. Based on analysis of the motion rate of the Fermi level $\Delta\varepsilon_F/\Delta x$ in $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ to the valence band and change of sign of thermopower coefficient from positive to negative it was suggested that the structural defects with acceptor and donor natures were generated simultaneously (donor-acceptor pairs), and deep donor band ε_D^2 was formed.

Keywords: crystal and electronic structures, conductivity, thermopower coefficient.