

В.А. Ромака^{1,2}, П. Рогль³, Е.К. Хлїль⁴, Ю.В. Стадник⁵,
Л.П. Ромака⁵, О.І. Лах⁶, А.М. Горинь⁵

Електрокінетичні властивості напівпровідникового твердого розчину заміщення $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$

¹Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. Підстригача НАН України,
вул. Наукова, 3-б, 79060, Львів, Україна;

²Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

³Інститут фізичної хімії Віденського університету, А-1090 Відень, Австрія;

⁴Інститут Нееля Національного центру наукових досліджень, ВР 166, Гренобль 38042, Франція;

⁵Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна;

⁶АТЗТ «НВО «Термоприлад» ім. В.І. Лаха, вул. Наукова, 3, 79060, Львів, Україна

Досліджено температурні залежності питомого електроопору та коефіцієнта термо - ЕРС для твердого розчину заміщення $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ у температурному інтервалі 80 ÷ 380 К. Отримані експериментальні результати узгоджуються з прогнозними оцінками, зробленими на основі результатів розрахунку електронної структури $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$.

Ключові слова: напівпровідник, електроопір, термо - ЕРС, рівень Фермі.

Стаття поступила до редакції 03.06.2011; прийнята до друку 15.03.2012.

Вступ

У запропонованій статті викладено результати другої частини досліджень напівпровідникового твердого розчину $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$, зокрема, вплив значних концентрацій акцепторної домішки диспрозію на електрокінетичні характеристики інтерметалічного напівпровідника $n-TiNiSn$. Розрахунок розподілу густини електронних станів (DOS), виконаний у попередній роботі [1], показав, що таке легування $n-TiNiSn$ змінює ступінь компенсації напівпровідника, що є причиною дрейфу рівня Фермі (e_F) від дна зони провідності в напрямку валентної зони.

I. Результати експерименту та їх обговорення

Питомий електроопір (r), коефіцієнт термо - ЕРС (α), щодо міді, поміряно в інтервалі температури 80 ÷ 380 К. Методики вимірювань фізичних властивостей описано у роботі [2]. На рис. 1 та 2 наведені температурні залежності питомого опору та коефіцієнту термо - ЕРС $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$. Залежності $\ln r(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ є типовими для компенсованих напівпровідників з властивими активаційними ділянками, що засвідчує наявність

кількох типів активаційних механізмів за участі електронів та дірок. Якщо у випадку уведення найменш досяжних в експерименті концентрацій домішки Dy у $n-ZrNiSn$ ($Zr_{1-x}Dy_xNiSn$, $x = 0,005$) мала місце зміна знаку коефіцієнта термо-ЕРС, що вказувало на зміну типу основних носіїв струму [3], то у випадку легування $n-TiNiSn$ акцепторною домішкою Dy подібної зміни типу основних носіїв ми не спостерігаємо. І лише для зразка $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$, $x = 0,02$, при температурі $T \approx 101$ К знак коефіцієнта термо-ЕРС зміниться з від'ємного на додатний, однак вже при $T \approx 155$ К знову стане від'ємним. Для зразка $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$, $x = 0,04$, подібна зміна знаку буде мати місце при $T \approx 119$ К та $T \approx 160$ К. Такий характер зміни значень коефіцієнта термо - ЕРС засвідчує, що отримані зразки містять значні концентрації донорних домішок невідомого походження, і лише концентрація уведених акцепторних домішок на рівні $N_A \approx 3,8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ у вузькому температурному інтервалі компенсує не контрольовані донорні домішки. У такому разі, рівень Фермі буде знаходитися близько середини забороненої зони напівпровідника і при збільшенні температури та числа іонізованих акцепторів та донорів дрейфує у напрямі зони провідності або у напрямі валентної зони. Подібні результати раніше були отримані нами і для твердого розчину заміщення $TiNiSn_{1-x}In_x$ [4].

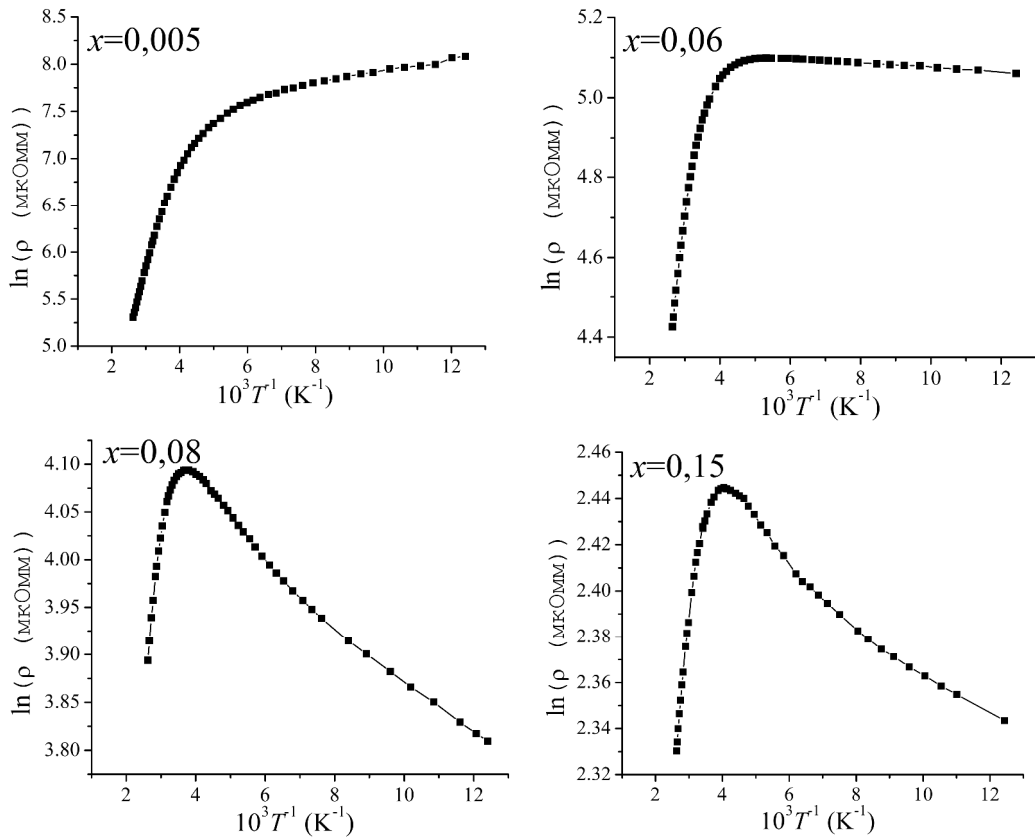


Рис. 1. Температурні залежності питомого електроопору $r(x)$ $\text{Ti}_{1-x}\text{Dy}_x\text{NiSn}$.

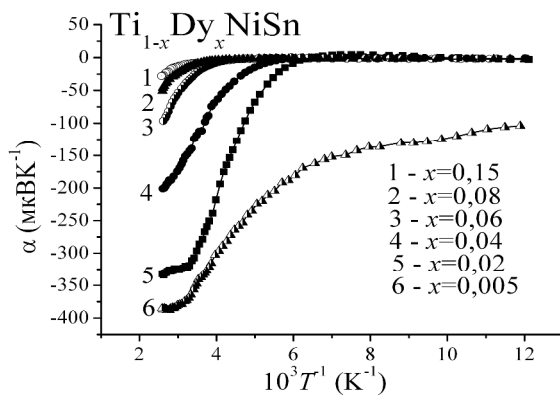


Рис. 2. Температурні залежності коефіцієнта термо-ЕРС (α) $\text{Ti}_{1-x}\text{Dy}_x\text{NiSn}$.

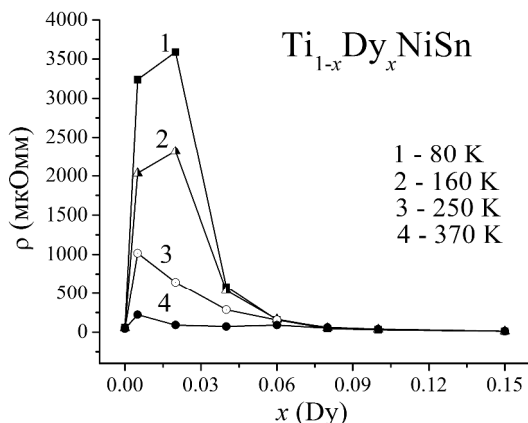


Рис. 3. Зміна значень питомого електроопору $\text{Ti}_{1-x}\text{Dy}_x\text{NiSn}$ при різних температурах.

Відсутність активаційних ділянок на залежностях $\ln r(1/T)$ для $\text{Ti}_{1-x}\text{Dy}_x\text{NiSn}$, $x > 0,005$, є свідченням металізації провідності по домішкочній зоні (перехід діелектрик-метал, що є переходом Мотта [5]). Уведення найменших концентрацій домішок Dy у n - TiNiSn призводить до стрімкого збільшення значень питомого електроопору (рис. 3), наприклад, при $T = 80 \text{ K}$ від значень $r(x=0) = 56,5 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ до значень $r(x=0,005) = 3239,3 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ та $r(x=0,02) = 3590,8 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$. Такий характер зміни значень питомого електроопору однозначно вказує на акцепторну природу домішкових атомів Dy, що є можливим у випадку зайняття атомами домішки кристалографічної позиції атомів Ti. Даний висновок співпадає з результатами рентгеноструктурних досліджень $\text{Ti}_{1-x}\text{Dy}_x\text{NiSn}$ [1]. Екстремум на залежності $r(x)$ $\text{Ti}_{1-x}\text{Dy}_x\text{NiSn}$ є доволі розмитим, що може вказувати на те, що рівень Фермі є рівновіддаленим як до рівня протікання зони провідності, так і валентної зони.

Легування n - TiNiSn значними концентраціями акцепторних домішок Dy тим не менше не призводить до зміни знаку коефіцієнта термо-ЕРС, який, наприклад, при $T = 80 \text{ K}$, залишається від'ємним та змінюється від значень $a(x=0) = -111,1 \text{ мкВ/К}$ до $a(x=0,005) = -103,8 \text{ мкВ/К}$ та $a(x=0,02) = -2,9 \text{ мкВ/К}$ (рис. 4). Те, що не відбувається зміни значень коефіцієнта термо-ЕРС $a(x)$ $\text{Ti}_{1-x}\text{Dy}_x\text{NiSn}$ підтверджує зроблений вище висновок про наявність у зразках значних

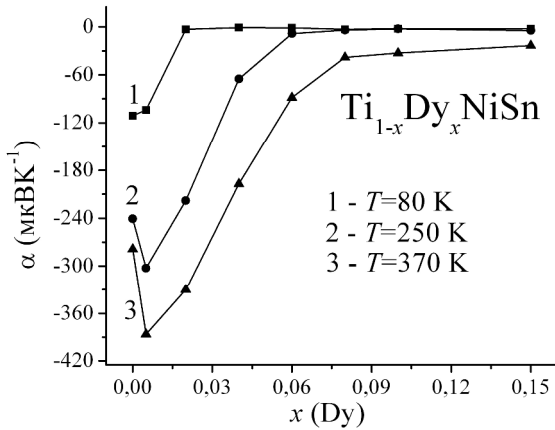


Рис. 4. Зміна значень коефіцієнта термо - ЕРС $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ при різних температурах.

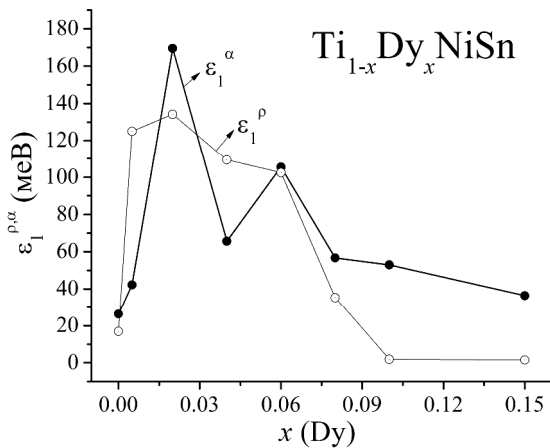


Рис. 5. Зміна значень енергій активації e_1^r та e_1^a $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$.

концентрацій неконтрольованих донорів. Саме значні концентрації донорних домішок є причиною відсутності при низьких температурах механізму стрибкової провідності у зразках $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$, $x > 0,005$. Підвищення температури збільшує число іонізованих донорів та змінює ступінь компенсації $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$. З іншого боку, зміна концентрації акцепторних домішок у напівпровіднику електронного типу провідності також змінює ступінь його компенсації.

Доказом дрейфу рівня Фермі у $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ від краю зони провідності у напрямі середини забороненої зони напівпровідника служать результати зміни значень енергії активації e_1^r від концентрації домішки Dy (рис. 5), обчислені із високотемпературних ділянок залежностей $\ln r(1/T)$ (рис. 1). Так, якщо у $n-TiNiSn$ рівень Фермі знаходиться на відстані $e_F(x=0) = 16,9$ меВ від рівня протікання зони провідності, то при легуванні акцепторною домішкою Dy рівень Фермі дрейфує у напрямі середини забороненої зони: $e_F(x=0,005) = 125,2$ меВ та $e_F(x=0,02) = 134,1$ меВ. Привертаємо увагу до глибини залягання рівня Фермі у зразку $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$, $x=0,02$. Вище ми

показали, що у цьому зразку коефіцієнт термо - ЕРС змінює знак, а значення питомого електроопору є найбільшим. Даний зразок у серії $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ має найвищу ступінь компенсації – концентрації акцепторів та донорів є близькими. У такому разі, рівень Фермі розташовується близько середини забороненої зони напівпровідника $e_F = 1/2e_g$.

Отриманий результат дозволяє, використовуючи методику, запропоновану у [6] оцінити ширину забороненої зони $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$, $x=0,02$, яка становить $e_g \approx 270$ меВ. Подальше легування $n-TiNiSn$ домішкою Dy супроводжується зменшенням значень енергії активації e_1^r . Беручи до уваги той факт, що значення коефіцієнту термо - ЕРС $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ залишаються від'ємними, зменшення значень e_1^r вказує на реверс руху рівня Фермі та дрейф у напрямі зони провідності (у випадку легування $n-ZrNiSn$ акцепторною домішкою Dy рівень Фермі дрейфував у напрямі валентної зони [3]).

Випадку найвищої компенсації сильно легованого та компенсованого напівпровідника відповідають найбільші значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій [7]. Як можемо бачити з рис. 5, значення енергії активації e_1^a є максимальним саме для зразка $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$, $x=0,02$. Для зразків $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$, у яких на залежностях $\ln r(1/T)$ та $a(1/T)$ мають місце низькотемпературні активаційні ділянки, визначені значення енергії активації стрибкової провідності e_3^r та енергії активації e_3^a (рис. 6), яку ми пов'язуємо із глибиною потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації. Схожий хід залежностей $e_1^r(x)$ та $e_3^r(x)$, а також $e_1^a(x)$ та $e_3^a(x)$ відображає існуючий зв'язок між амплітудою великомасштабної модуляції зон неперервних енергій та глибиною потенціальної ями

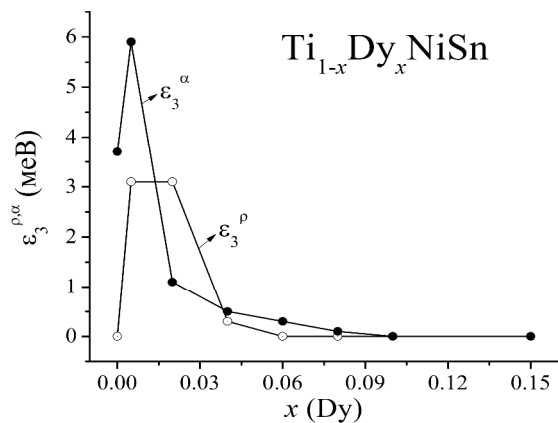


Рис. 6. Зміна значень енергій активації e_3^r та e_3^a $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$.

дрібномасштабної флуктуації [7].

Деяка неузгодженість між теоретичними розрахунками розподілу густини електронних станів, що вказували на входження рівня Фермі у глибоку валентної зони, і експериментальними результатами пояснюється неможливістю врахування у розрахунках DOS значних концентрацій неконтрольованих домішок донорної природи які присутні у сполучі TiNiSn. За іншими параметрами результати розрахунку DOS узгоджуються з експериментальними результатами.

Таким чином, на основі моделей електронної та кристалічної структур, електрокінетичних характеристик $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ можемо стверджувати, що отримано матеріал, який може бути використаний для виготовлення чутливих елементів засобів вимірювання температури з однозначними залежностями та високими значеннями електроопору та коефіцієнту термо-ЕРС. У той же час, $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ не може розглядатися як перспективний термоелектричний матеріал, оскільки значення коефіцієнту термоелектричної потужності ($Z^* =$

$r^{-1}\alpha^2$), для всіх концентрацій домішки є меншими, ніж у n -TiNiSn.

Робота виконана у рамках гранту Міністерства освіти і науки України № ДР 0111U001088.

Ромака В.А. – д.т.н., професор Національного університету «Львівська політехніка», ст. н. сп. Інституту прикладних проблем механіки і математики НАН України;

П. Рогль – доктор фізики, професор, директор Інституту фізичної хімії Віденського університету;

Стадник Ю.В. – к.х.н., пров. н. сп. Львівського національного університету ім. І. Франка;

Ромака Л.П. – к.х.н., пров. н. сп., Львівського національного університету ім. І. Франка;

Хліл Е.К. – доктор фізики Інституту Нееля Національного центру наукових досліджень;

Горинь А.М. – к.х.н., н. сп., Львівського національного університету ім. І. Франка;

Лак О.І. – к.т.н., головний інженер АТЗТ «НВО «Термоприлад» ім. В.І. Лаха.

- [1] Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, П. Рогль, Е.К. Хліл, В.В. Ромака, А.М. Горинь. Кристалічна та електронна структури твердого розчину заміщення $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ // *Фізика і хімія твердого тіла* (направлено у друк) (2011).
- [2] Yu. Stadnyk, Yu. Gorelenko, A. Tkachuk, A. Goryn, V. Davydov, O. Bodak. Electrokinetic and magnetic properties of $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ solid solution // *J. Alloys Compd.* **329**. pp. 37-41 (2001).
- [3] V.A. Romaka, D. Fruchart, V.V. Romaka, E.K. Hlil, Yu.V. Stadnyk, Yu.K. Gorelenko, L.G. Akselrud. Features of the Structural, Electrokinetic, and Magnetic Properties of the Heavily Doped ZrNiSn Semiconductor: Dy Acceptor Impurity // *Semiconductors* **43**(1) pp. 7-13 (2009).
- [4] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник. *Інтерметалічні напівпровідники; властивості та застосування* // вид-во Національного університету «Львівська політехніка», Львів, (2011).
- [5] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* // В 2-х томах, Мир, М., (1982).
- [6] V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, V.V. Romaka, D. Fruchart, Yu.K. Gorelenko, V.F. Chekurin, A.M. Horyn. Features of Electrical Conductivity in the n -ZrNiSn Intermetallic Semiconductor Heavily Doped with the In Acceptor Impurity // *Semiconductors* **41**(9) pp. 1041-1047 (2007).
- [7] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Полностью компенсированный кристаллический полупроводник как модель аморфного полупроводника // *ЖЭТФ* **62**(3) сс. 1156-1165 (1972).

V.A. Romaka^{1,2}, P. Rogl³, E.K. Hlil⁴, Yu.V. Stadnyk⁵, L.P. Romaka⁵,
O.I. Lakh⁶, A.M. Horyn⁵

Electrokinetic Properties of Semiconductive Substitutional $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ Solid Solution

¹*Pidstryhach Institute of Applied Problems of Mechanics and Mathematics, National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 79060 Ukraine*

²*National University "Lvivska Politechnika", Lviv, 79013 Ukraine*

³*Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Austria*

⁴*Institut Neel, CNRS, BP 166, Grenoble 38042, France*

⁵*Ivan Franko National University of Lviv, Kyryl & Mephody Str., 6, 79005, Lviv, Ukraine*

⁶*CJSC "SPA «THERMOPRYAD» named after V.Lakh" 3, Naukova str., 79060, Lviv, Ukraine*

Temperature dependences of electrical resistivity and thermopower for the $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ substitutional solid solution were investigated in the 80÷380 K temperature range. Obtained experimental results well correlate with forecast estimations, made from calculations on electronic structure of $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$.

Key words: semiconductor, electrical resistivity, thermopower, Fermi level.