

УДК 621.315.592

**ДОСЛІДЖЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ
HfNiSn_{1-x}Sb_x II. ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ТА ЕНЕРГЕТИЧНІ
ХАРАКТЕРИСТИКИ**

**В.А. Ромака¹, А. Горинь², Д. Фрушарт³,
Р. Корж¹, В. Крайовський¹, О. Лах⁴**

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

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

³Лабораторія кристалографії Національного центру наукових досліджень,
BP 166, 38042 Гренобль, Франція

⁴АТЗТ “НВО “Термоприлад” імені В.І. Лаха”,
вул. Наукова, 3, 79060 Львів, Україна,
e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

Досліджено температурні та концентраційні залежності електрокінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину HfNiSn_{1-x}Sb_x у концентраційному $x = 0 - 0,1$ і температурному $T = 80 - 380$ К діапазонах. Визначено основні механізми електропровідності, які узгоджуються з результатами теоретичних досліджень електронної структури HfNiSn_{1-x}Sb_x. З'ясовано, а це також прогнозували, що зразки напівпровідникового твердого розчину HfNiSn_{1-x}Sb_x мають високу ефективність перетворення теплової енергії в електричну.

Ключові слова: твердий розчин, питомий електроопір, диференціальна термо-е.р.с.

У першій частині [1] було з'ясовано, що введення атомів Sb у кристалічну структуру сполуки HfNiSn заміщенням атомів Sn супроводжується її впорядкуванням, а атоми Sb ($4d^{10}5s^25p^3$), займаючи кристалографічну позицію Sn ($4d^{10}5s^25p^2$), генерують у кристалі структурні дефекти донорної природи. Виконаний на цій підставі розрахунок електронної структури HfNiSn_{1-x}Sb_x засвідчив, що легування напівпровідника електронного типу провідності *n*-HfNiSn донорною домішкою Sb призведе до зростання кількості вільних електронів, а рівень Фермі (ϵ_F) почне стрімко наблизитися до краю зони провідності, який згодом перетне: реалізується перехід провідності діелектрик–метал [2].

Саме така поведінка рівня Фермі в разі легування інтерметалевого напівпровідника, як доведено у праці [3], відповідає умові отримання максимальних значень коефіцієнта термоелектричної потужності (Z^*), що буде предметом наших досліджень. Нижче проаналізуємо особливості температурних і концентраційних залежностей електрокінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового

твердого розчину $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$, а також порівнюємо результати експерименту та виконаних розрахунків, з чого буде впливатиме ступінь адекватності запропонованих в [1] моделей кристалічної та електронної структур. Вимірювали температурні та концентраційні залежності питомого електроопору (ρ) та коефіцієнта термо-е.р.с. (α) в діапазоні $T = 80 - 380$ К.

Температурні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-е.р.с. $\alpha(1/T)$ для зразків $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$, $x = 0 - 0,10$, показано на рис. 1, 2. Вони змінюються у повній відповідності до результатів розрахунків розподілу електронної густини [1].

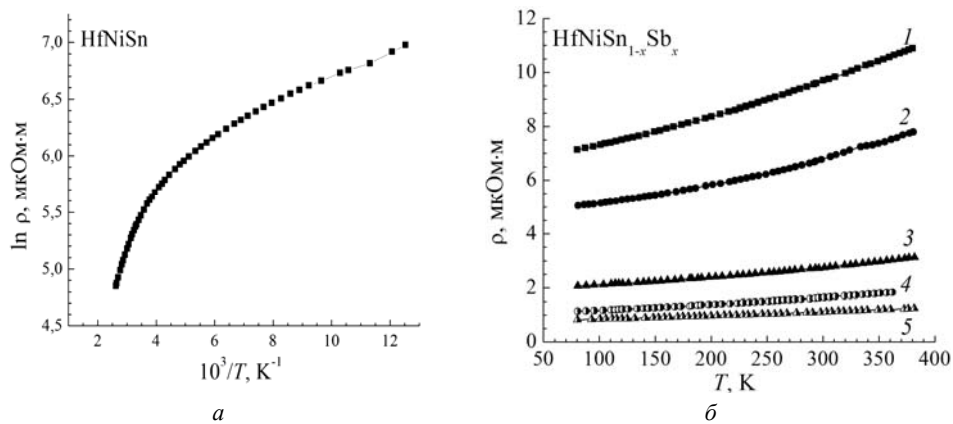


Рис. 1. Температурні залежності питомого електроопору (ρ) n - HfNiSn (а) та $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ (б) для різних значень x : 1 – 0,005; 2 – 0,01; 3 – 0,03; 4 – 0,07; 5 – 0,1

Наприклад, залежності $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ для n - HfNiSn властиві легованим та компенсованим напівпровідникам з високо- та низькотемпературними активаційними ділянками, що свідчить про наявність кількох активаційних механізмів провідності. Із активаційних ділянок залежностей $\ln\rho(1/T)$ обчислено значення енергій активації з рівня Фермі ϵ_F на рівень протікання зони провідності ϵ_1^p та стрибки електронів ϵ_3^p по станах з енергіями, близькими до ϵ_F , а з активаційних ділянок залежностей $\alpha(1/T)$ – значення енергій активації ϵ_1^a та ϵ_3^a , що дають, відповідно, значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій і дрібномасштабної флуктуації сильно легovanого та компенсованого напівпровідника.

Додавання найменших концентрацій атомів Sb призводить до збільшення значень питомого електроопору ρ з підвищенням температури, а на його температурних залежностях нема активаційних ділянок. Така поведінка $\rho(T)$ є характерною для металевого типу провідності, що можливе в разі наближення рівня Фермі ϵ_F до краю зони провідності на значення, близьке до значення $k_B T$.

Окрім того, значення питомого електроопору стрімко зменшуються (рис. 3) зі збільшенням концентрації домішкових атомів Sb у структурі сполуки HfNiSn, що можливе лише в разі генерування у кристалі дефектів донорної природи та збільшення концентрації вільних електронів. Наприклад, при $T = 80$ К значення $\rho(x)$ стрімко зменшується від $\rho_{x=0} = 1071,1$ мкОм·м до $\rho_{x=0,005} = 7,14$ мкОм·м. Така поведінка $\rho(x)$ зумовлена збільшенням значень густини станів на рівні Фермі зі зменшенням ступеня компенсації напівпровідника, що передбачено розрахунками його електронної структури [1].

Те, що рівень Фермі зміщується саме в напрямі зони провідності в разі легування n -HfNiSn донорною домішкою Sb, відображають залежності зміни значень коефіцієнта термо-ЕРС у всьому температурному та концентраційному діапазонах (див. рис. 2, 3). Зокрема, значення коефіцієнта термо-ЕРС., наприклад, при 80 К, змінюються від $\alpha_{x=0} = -178,1$ мкВ·К⁻¹ до $\alpha_{x=0,005} = -41,5$ мкВ·К⁻¹, що свідчить про наближення рівня Фермі до краю зони провідності напівпровідника.

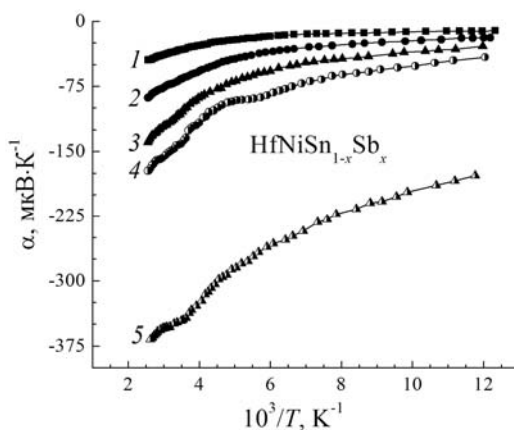


Рис. 2. Температурні залежності коефіцієнта термо-е.р.с. (α) HfNiSn_{1-x}Sb_x для різних значень x : 1 – 0,1; 2 – 0,03; 3 – 0,01; 4 – 0,005; 5 – 0

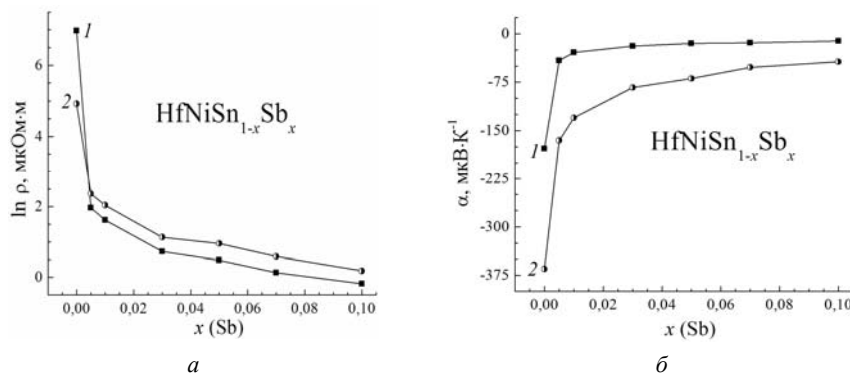


Рис. 3. Концентраційні залежності питомого електроопору (ρ) (а) та коефіцієнта термо-ЕРС (α) (б) HfNiSn_{1-x}Sb_x за різних температур T , К: 1 – 80; 2 – 370

Одним із доказів, що домішкові атоми Sb генерують у структурі сполуки HfNiSn дефекти донорної природи, є характер зміни значень амплітуди великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій (ϵ_1^a) та усередненої амплітуди

потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації (ϵ_3^α) (рис. 4) $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$, обчислених із високо- та низькотемпературних ділянок залежностей $\alpha(1/T)$, відповідно.

Уведення у n - HfNiSn донорної домішки Sb супроводжується зменшенням ступеня компенсації напівпровідника [2], що зумовить зменшення значень амплітуди флуктуації. Крім того, є також кореляція, яку простежували вище, між значеннями амплітуди великомасштабної флуктуації та глибиною потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації: чим менша амплітуда флуктуації, тим менша потенціальна яма дрібномасштабної флуктуації.

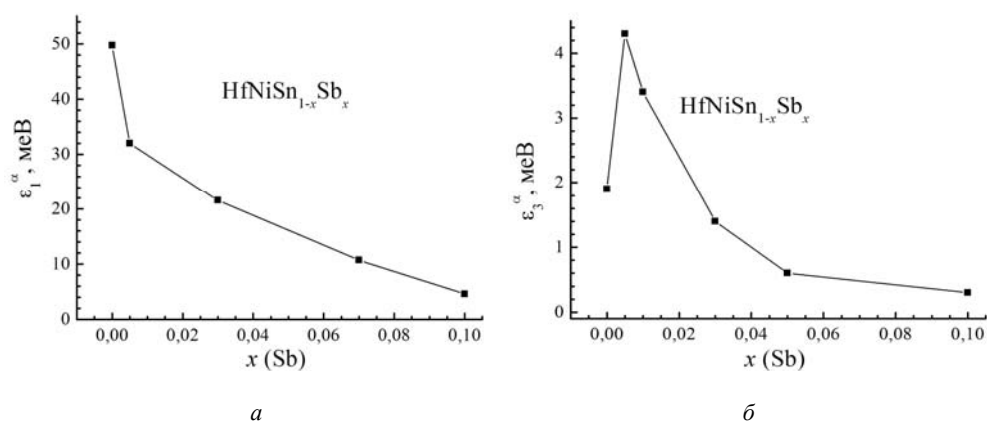


Рис. 4. Концентраційні залежності енергій активації ϵ_1^α (а) та ϵ_3^α (б) $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$

Отже, легування інтерметалевого напівпровідника n - HfNiSn донорною домішкою Sb супроводжується збільшенням значень електропровідності за порівняно високих значень коефіцієнта термо-е.р.с. Це є запорукою отримання високих значень коефіцієнта термоелектричної потужності у напівпровідниковому твердому розчині $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$.

На рис. 5 показано концентраційні залежності зміни значень коефіцієнта термоелектричної потужності Z^* $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$. Як бачимо, саме за найменшої концентрації донорної домішки ($x = 0,005$) значення коефіцієнта термоелектричної потужності є максимальними. Така поведінка $Z^*(x)$ $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ зрозуміла і передбачена на підставі результатів розрахунку розподілу електронної густини напівпровідника [1].

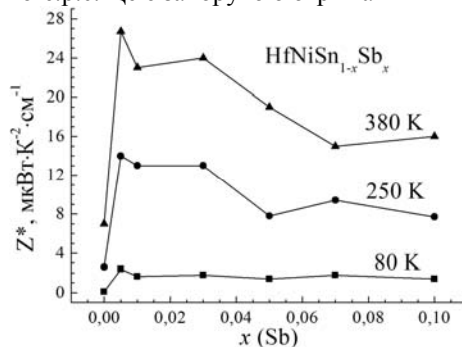


Рис. 5. Концентраційні залежності коефіцієнта термоелектричної потужності Z^* $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$

На підставі наведених результатів можемо стверджувати, що отриманий твердий розчин $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ є перспективним термоелектричним матеріалом і за характеристиками, зокрема, значеннями коефіцієнта термоелектричної потужності, набагато переважає такі значення у n - HfNiSn . Крім того, значення коефіцієнта термоелектричної потужності збільшуються з підвищенням температури, що розширює діапазон їхнього можливого застосування.

1. Ромака В.В., Стадник Ю.В., Ромака Л.П. та ін. Дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$. I. Кристалічна та електронна структури // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2014. Вип. 55. Ч.1. С. 149–154.
2. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
3. Romaka V.A., Frushart D., Stadnyk Yu.V. et al. Conditions for attaining the maximum values of thermoelectric power in intermetallic semiconductors of the MgAgAs structure type // Semiconductors. 2006. Vol. 40. N 11. P. 1275 – 1281.

INVESTIGATION OF $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ SEMICONDUCTOR SOLID SOLUTION.

II. ELECTROKINETIC AND ENERGY CHARACTERISTICS

V.A. Romaka¹, A. Horyn², D. Fruchart³, R. Korzh¹, V.Ya. Krayovsky¹, A. Lakh⁴

¹National University "Lviv Polytechnic",
S. Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine

²Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine

³Laboratory of Crystallography, National Center for Scientific Research,
BP 166, 38042, Grenoble, France

⁴ATZT "NPO "Termoprylad" named after V.I. Lakh",
Science Str., 3, 79060 Lviv, Ukraine,
e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

The experimental results of $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ solid solution investigation given in this paper confirmed the theoretical calculations of its electronic structure and crystal structure described in [1]. The temperature and concentration dependences of electrokinetic and electron state characteristics of this solid solution in the concentration $x = 0 - 0.1$ and temperature $T = 80 - 380$ K ranges were measured. The basic mechanisms of conduction were established. Adding the least concentration of Sb atoms ($x = 0.005$) led to change in the conduction from activation type characterized HfNiSn compound to metallic one. It was due to the introduction in the conduction band by Sb ($5s^25p^3$) atoms for one electron more in comparison with the Sn ($5s^25p^2$) atoms. The following concentrations of Sb atoms reduced the resistivity in absolute value. It indicated the Fermi level ε_F moving to the edge of

the conduction band by value close to $k_B T$. The rapid decrease in resistivity with increasing concentration of Sb impurity atoms in the structure of HfNiSn compound indicated the generation of crystal defects with donor nature. It caused by the increase in the DOS values at the Fermi level with decreasing compensation degree of the semiconductor, as predicted by electronic structure calculations. Some decrease of thermopower values, when Sb atoms were added to HfNiSn compound and thermopower sign kept the same, indicated the approach of the Fermi level to the conduction band edge of the semiconductor. It was shown as predicted that doping the n -HfNiSn intermetallic semiconductor by Sb donor impurity characterized by increasing conductivity values at relatively high thermopower values. Therefore, the value of thermoelectric power factor Z^* was more higher than one in the n -HfNiSn compound, and HfNiSn $_{1-x}$ Sb $_x$ semiconductor solid solution samples had high efficiency in conversion of heat energy into electricity. Rising Z^* values with increasing temperature expanded the range of possible applications of this thermoelectric material.

Key words: solid solution, electrical resistivity, differential thermopower.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА HfNiSn $_{1-x}$ Sb $_x$ II. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

**В.А. Ромака¹, А. Горынь², Д. Фрушарт³, Р. Корж¹,
В.Я. Крайовский¹, А. Лах⁴**

¹ *Национальный университет "Львовская политехника",
ул. С. Бандеры, 12, 79013 Львов, Украина*

² *Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*

³ *Лаборатория кристаллографии Национального центра научных исследований,
BP 166, 38042, Гренобль, Франция*

⁴ *АТЗТ "НПО "Термоприбор" имени В.И. Лаха",
ул. Научная, 3, 79060 Львов, Украина,
e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua*

Исследовано температурные и концентрационные зависимости электрокинетических и энергетических характеристик полупроводникового твердого раствора HfNiSn $_{1-x}$ Sb $_x$ в концентрационном $x = 0 - 0,1$ и температурном $T = 80 - 380$ К диапазонах. Установлено основные механизмы электропроводности, которые согласуются с результатами теоретических исследований электронной структуры HfNiSn $_{1-x}$ Sb $_x$. Показано, как и прогнозировалось, что образцы полупроводникового твердого раствора HfNiSn $_{1-x}$ Sb $_x$ обладают высокой эффективностью преобразования тепловой энергии в электрическую.

Ключевые слова: твердый раствор, удельное электросопротивление, дифференциальная термо-ЭДС.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2013

Прийнята до друку 19.12.2013