

УДК 621.315.592

**ДОСЛІДЖЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ
HfNi_{1-x}Co_xSn. II. ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ТА ЕНЕРГЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ**

**А. Горинь¹, В. А. Ромака², В. Крайовський²,
В. В. Ромака², Р. Корж², О. Лах³, І. Наконечний²**

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна;

² Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна;

³ АТЗТ «НВО «Термоприлад» імені В.І. Лаха»,
вул. Наукова, 3, 79060, Львів, Україна.
e-mail: a_horyn@franko.lviv.ua

Досліджено температурні та концентраційні залежності електрокінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину HfNi_{1-x}Co_xSn у діапазонах концентрацій та температур: $x = 0-0,30$ та $T = 80-380$ К. Визначено основні механізми електропровідності, які узгоджуються з результатами розрахунку електронної структури HfNi_{1-x}Co_xSn.

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

Ця праця є продовженням досліджень напівпровідникового твердого розчину HfNi_{1-x}Co_xSn, розпочатих у [1]. Наприклад, в [1] з'ясовано, що в разі введення атомів Co ($3d^74s^2$) у кристалічну структуру сполуки HfNiSn внаслідок заміщення атомів Ni ($3d^84s^2$) відбувається зміна співвідношення структурних дефектів акцепторної та донорної природи, що визначає механізми електропровідності. По-перше, атоми Ni покидають кристалографічну позицію 4a атомів Hf, яку частково, до 1 %, зайняли у сполуці HfNiSn, що супроводжується упорядкуванням кристалічної структури HfNi_{1-x}Co_xSn. Процес упорядкування структури означає також ліквідацію структурних дефектів донорної природи (атоми Ni у позиції атомів Hf ($5d^26s^2$)). По-друге, зайняття атомами Ni кристалографічної позиції Co генерує в кристалі структурні дефекти акцепторної природи. З іншого боку, розрахунок електронної структури HfNi_{1-x}Co_xSn для впорядкованого варіанта кристалічної структури засвідчив наявність забороненої зони, що характерне для напівпровідників і підтверджує результати попередніх досліджень за вищих концентрацій Co [2–4], а також зміну типу основних носіїв струму в разі перетину рівнем Фермі середини забороненої зони ($x \approx 0,02$) від електронів до дірок. У цьому разі рівень Фермі (ϵ_F) дрейфує від дна зони провідності, де він розташовувався у *n*-HfNiSn, до стелі валентної зони, яку перетне при $x \approx 0,04$: реалізується перехід провідності діелектрик–метал [5].

Для визначення найменш досяжного в експерименті вмісту Co, за якого відбувається зміна типу провідності твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, у запропонованій праці вивчено його електрокінетичні та енергетичні характеристики при $x = 0-0,30$. Це дало змогу визначити основні механізми електропровідності. Окрім того, виконано порівняльний аналіз із результатами прогнозування таких механізмів, отриманих з розрахунків електронної структури $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, що зроблені на підставі упорядкованої моделі кристалічної структури. Вимірювали температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-е.р.с. α у діапазоні $T = 80-380$ К.

Температурні залежності питомого електроопору $\ln\rho(1/T)$ та коефіцієнта термо-е.р.с. $\alpha(1/T)$ для зразків $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, $x = 0-0,30$, показано на рис. 1. Можемо бачити, що залежності $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ для $x = 0-0,20$ є типовими для легованих і компенсованих напівпровідників з високо- та низькотемпературними активаційними ділянками, що свідчить про наявність кількох активаційних механізмів провідності. Те, що на залежності $\ln\rho(1/T)$ для $x = 0,30$ активаційних ділянок нема, а значення питомого електроопору зростають з підвищенням температури, засвідчує, що у проміжку концентрацій $0,20 < x < 0,30$ відбувся перехід провідності діелектрик-метал і рівень Фермі ϵ_F зайшов у валентну зону напівпровідника. Описану поведінку температурних залежностей питомого електроопору прогнозували на підставі результатів розрахунку електронної структури $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ [1]. Водночас розрахунки електронної структури $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ [1] доводили, що рівень Фермі ϵ_F набагато швидше перетне валентну зону ($x \approx 0,04$). Така неузгодженість є свідченням того, що в ході розрахунків електронної структури $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ урахування лише факту впорядкованості кристалічної структури не повністю відповідає реальному розташуванню атомів у кристалі.

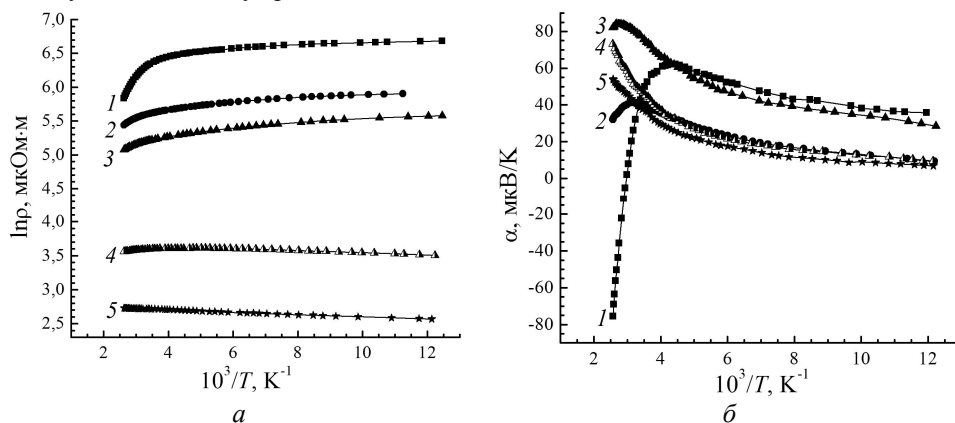


Рис. 1. Температурні залежності питомого електроопору ρ (а) та коефіцієнта термо-е.р.с. α (б) $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ для різних значень x : 1 – 0,005; 2 – 0,02; 3 – 0,03; 4 – 0,10; 5 – 0,30.

Додавання найменших кількостей атомів Co, що генерує в кристалі структурні дефекти акцепторної природи, мало би призвести до стрімкого збільшення значень питомого електроопору ρ як результат зменшення кількості вільних електронів, захоплених акцепторами. Однак експериментальні дослідження засвідчили (рис. 2, а),

що, наприклад, при $T = 80$ К значення $\rho(x)$ стрімко зменшується від $\rho_{x=0} = 1029,1$ мкОм·м до $\rho_{x=0,005} = 759,6$ та $\rho_{x=0,02} = 366,2$ мкОм·м. Натомість на залежностях $\rho(x)$ за температури 160 К та вище з'являються максимуми. Постає запитання: а що є причиною такої нелогічної, на перший погляд, поведінки питомого електроопору $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$?

Для відповіді на це запитання звернемося до температурних (див. рис. 1, б) та концентраційних (див. рис. 2, б) залежностей коефіцієнта термо-е.р.с. α $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$. Від'ємні значення коефіцієнта термо-е.р.с. α напівпровідника n - HfNiSn в усьому дослідженому діапазоні температур засвідчують, що електрони є основними носіями електрики, а отже, рівень Фермі розташований біля дна зони провідності. Водночас за найменшої в експерименті концентрації акцепторної домішки Co ($x = 0,005$), уведеної в сполуку HfNiSn заміщенням атомів Ni, значення коефіцієнта термо-е.р.с. стають додатними аж до температури 336 К включно (див. рис. 1, б, 2, б). Наприклад, значення коефіцієнта термо-е.р.с., зокрема, при 80 К, змінюються від $\alpha_{x=0} = -178,1$ мкВ·К⁻¹ до $\alpha_{x=0,005} = 35,8$ та $\alpha_{x=0,01} = 9,4$ мкВ·К⁻¹, а це свідчить про зростання концентрації вільних дірок унаслідок наближення рівня Фермі до краю валентної зони, що полегшує активацію дірок у валентну зону. Тобто концентрації домішки Co, $x = 0,005$, є достатньо, щоб змінити тип провідності напівпровідника, і тепер основними носіями електрики стають дірки.

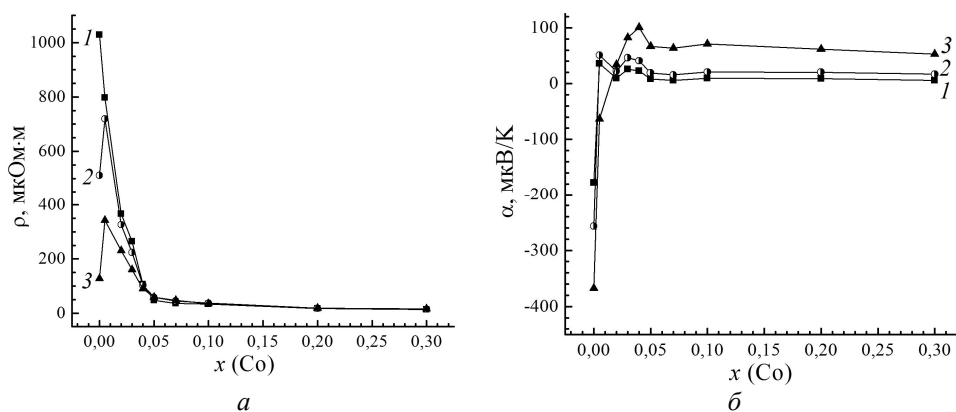


Рис. 2. Зміна значень питомого електроопору ρ (а) та коефіцієнта термо-е.р.с. α (б) для $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ за різних температур T , К: 1 – 80, 2 – 160, 3 – 380.

Вище зазначено, що збільшення значень $\rho(x)$ n - HfNiSn у разі легування напівпровідника електронного типу провідності акцепторною домішкою є результатом зменшення кількості вільних електронів у межах одного типу провідності, у цьому випадку електронного. Однак за концентрації кобальту $x = 0,005$ тип провідності напівпровідника $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ став іншим. Ми “перестрибнули” концентрацію атомів Co, за якої провідність напівпровідникового твердого розчину визначали б електрони, а порівняння значень питомого електроопору є коректними лише в межах одного типу провідності.

Наприклад, факт збільшення значень $\rho(x)$ за вищих температур (див. рис. 2, а), зокрема, при $T = 160$ К від значення $\rho_{x=0} = 511,3$ мкОм·м до $\rho_{x=0,005} = 719,3$ мкОм·м, має випадковий характер, оскільки при $x = 0$ провідність $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ визначають

електрони, а при $x = 0,005$ – дірки. Водночас додавання акцепторної домішки Co у напівпровідник діркового типу провідності, наприклад, $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, $x = 0,005$, прогнозовано приводить до збільшення кількості вільних дірок та зростання густини станів на рівні Фермі, що передбачено розрахунками електронної структури [1] і, як наслідок, до зменшення значень питомого електроопору ($\rho_{x=0,02} = 325,9$ мкОм·м).

З активаційних ділянок залежностей $\ln\rho(1/T)$ обчислено значення енергій активації електронів 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^α та ε_3^α , що дають, відповідно, значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації сильно легovanого та компенсованого напівпровідника (рис. 3).

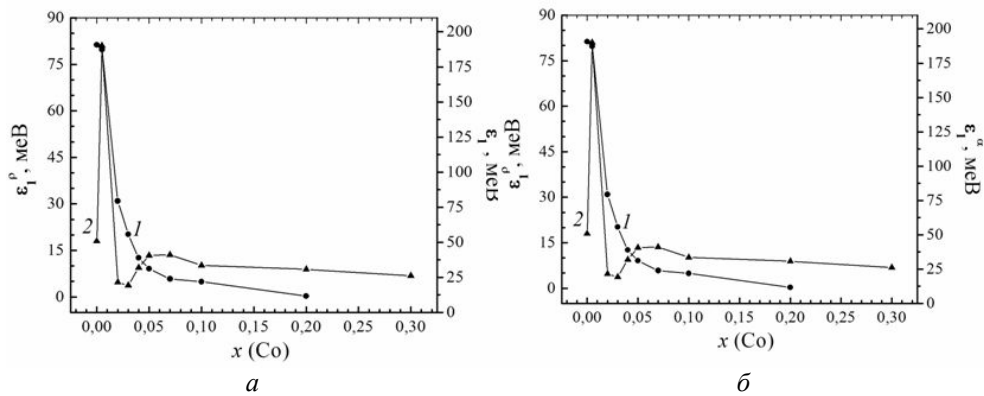


Рис. 3. Концентраційні залежності енергій активації ε_1^α (а) та ε_3^α (б) $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$.

Як бачимо з рис. 3, а, значення енергії активації електронів з рівня Фермі у зону неперервних енергій є близьким: $\varepsilon_1^p(x=0) = 81,3$ меВ і $\varepsilon_1^p(x=0,005) = 79,7$ меВ. Однак фізична суть цих значень принципово різна. При $x = 0$ значення енергії активації ε_1^p дає енергетичну щілину між рівнем Фермі ε_F та краєм зони провідності, а у випадку $x = 0,005$ – між рівнем Фермі та краєм валентної зони. Коректніше було б не з'єднувати значення $\varepsilon_1^p(x=0)$ з залежністю $\varepsilon_1^p(x)$. З рис. 3, а видно, що введення у напівпровідник діркового типу провідності $\text{HfNi}_{0,995}\text{Co}_{0,005}\text{Sn}$ акцепторної домішки Co супроводжується зменшенням енергетичної щілини між краєм валентної зони та положенням рівня Фермі ε_F у забороненій зоні. Наприклад, значення енергії активації ε_1^p для $x = 0,10$ та $x = 0,20$ становлять 4,9 та 0,3 меВ, відповідно. Відсутність активації при $x = 0,30$ засвідчує, що рівень Фермі перетнув валентну зону – відбувся перехід провідності діелектрик–метал.

Цікавий такий факт. Якщо введення атомів Со у сполуку HfNiSn відбувається за лінійним законом, то за таким же законом збільшується кількість акцепторів у кристалі. За умови незмінності кількості неконтрольованих донорів ступінь компенсації напівпровідника (співвідношення акцепторів і донорів) мав би змінюватися також за таким же законом, що визначає швидкість переміщення рівня Фермі ϵ_F до валентної зони. Однак, як випливає з рис. 3, а, швидкість зміни положення рівня Фермі відносно краю зони провідності є близькою до гіперболічної: у діапазоні концентрацій $x = 0,02-0,05$ вона набагато більша, ніж у діапазоні $x = 0,05-0,20$. Така нелінійна залежність засвідчує, що в реальному кристалі HfNi_{1-x}Co_xSn співвідношення кількості акцепторів та донорів змінюється не за лінійним законом, а це можливе лише за умови генерування структурних дефектів донорної природи, які не враховані в ході розрахунку електронної структури напівпровідника [1]. Такі структурні дефекти, як з'ясовано в [2], виникають унаслідок часткового зайняття атомами Sn позиції атомів Ni. Генерування донорів за зазначеним механізмом, який не враховано в [1], є причиною часткової невідповідності концентрацій, коли рівень Фермі перетне середину забороненої зони і зміститься у валентну зону. У цьому випадку поява донорів "гальмує" швидкість руху рівня Фермі у напрямі валентної зони.

Уведення у n-HfNiSn акцепторної домішки Со очікувано супроводжується стрімким збільшенням ступеня компенсації, про що свідчить стрімке збільшення значень амплітуди модуляції зон неперервних енергій $\epsilon_1^\alpha(x)$ (див. рис. 3, а, крива 2). Однак, як уже зазначено, при $x = 0,005$ у напівпровіднику змінюється тип основних носіїв струму, ними стають дірки, а тому додавання у напівпровідник p-типу акцепторів зменшує ступінь його компенсації, про що свідчить стрімке зменшення значень $\epsilon_1^\alpha(x)$ на ділянці $x = 0,005-0,03$. Наявність зростання $\epsilon_1^\alpha(x)$ на ділянці $x = 0,03-0,07$, коли мали би генеруватися акцептори, означає, що у кристалі з'являються донори, а це змінює співвідношення акцепторів і донорів. Таким механізмом генерування донорів може бути вже згаданий механізм зайняття атомами Sn позиції атомів Ni. Наголосимо, що концентрація генерованих акцепторів переважає концентрацію генерованих донорів, оскільки рівень Фермі ϵ_F зміщується до валентної зони (знак коефіцієнта термо-е.р.с. залишається додатним).

Можемо бачити, що також є кореляція у поведінці значень амплітуди великомасштабної флуктуації $\epsilon_1^\alpha(x)$ та глибини потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації $\epsilon_3^\alpha(x)$, а також енергії активації ϵ_1^p та стрибкової провідності ϵ_3^p по станах з енергіями, близькими до енергії Фермі ϵ_F (див. рис. 3, б).

Отже, дослідження структурних, енергетичних та електрокінетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину HfNi_{1-x}Co_xSn дало змогу визначити складний механізм структурних змін, який визначає механізми електропровідності. З'ясовано, що легування напівпровідника HfNiSn атомами Со супроводжується генеруванням структурних дефектів акцепторної природи в разі заміщення атомами Со кристалографічної позиції атомів Ni, а також генеруванням структурних дефектів донорного типу внаслідок зайняття атомами Sn позиції атомів Ni у структурі. Уведення в структуру атомів Со приводить до зміни типу провідності напівпровідника. Подібний результат простежено і для твердого розчину HfNi_{1-x}Rh_xSn у разі легування HfNiSn атомами Rh [6].

1. Ромака В. В., Стадник Ю., Ромака Л. та ін. Дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$. I. Кристалічна та електронна структури // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2015. Вип. 56. Ч. 1. С. 115–121.
2. Romaka V. A., Rogl P., Stadnyk Yu. V. et al. Features of the conduction mechanisms of the n - HfNiSn semiconductor heavily doped with the Co acceptor impurity // Semiconductors. 2012. Vol. 46. N 9. P. 1106–1113.
3. Ромака В. А., Ромака В. В., Стадник Ю. В. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування. Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2011. 488 с.
4. Romaka V. A., Stadnyk Yu. V., Rogl P. et al. Features of defect formation and electroconductivity mechanisms in $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ thermoelectric material // J. Thermoelectricity. 2012. N 3. P. 22–31.
5. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
6. Стадник Ю., Ромака В. А., Крайовський В. та ін. Дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$. II. Електрокінетичні та магнітні характеристики // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 2013. Вип. 54. С. 129–135.

INVESTIGATION OF SEMICONDUCTOR SOLID SOLUTIONS $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$. II. ELECTROKINETIC AND ENERGY STATE PROPERTIES

A. Horyn¹, V. A. Romaka², V. Krayovskyy²,
V. V. Romaka², R. Korzh², O. Lakh³, I. Nakonechniy²

¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine

²National University "Lviv Polytechnic",
S. Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine

³ATZT "NPO «Termoprylad » named after V.I. Lakh",
Science Str., 3, 79060, Lviv, Ukraine
e-mail: a_horyn@franko.lviv.ua

In the present work the temperature and concentration investigation results of electrokinetic and energy state characteristics for $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ solid solution (ST MgAgAs), $x = 0-0.30$ allowed to identify the main mechanisms of conduction. The temperature and concentration dependences of electrical resistivity ρ and Seebeck coefficient α were measured in the range $T = 80-380$ K. In particular, for $x = 0-0.20$ dependences $\ln\rho(1/T)$ and $\alpha(1/T)$ were typical for doped and compensated semiconductors

with high- and low-temperature activation ranges. The lack of activation at $x = 0.30$ indicated an insulator-metal transition. A comparative analysis of these mechanisms with results predicted from the calculations of the electronic structure, made on the basis of the ordered crystal structure model, was carried out. At least acceptor impurity concentration of Co ($x = 0.005$) introduced in the n -type HfNiSn compound by substitution of Ni atoms, the Seebeck coefficient became positive up to 336 K. It led to a change of conduction type in semiconductor, which is mainly determined by the holes. Further adding of Co atoms as acceptor impurity to the hole type semiconductor samples predictably led to an increasing of the free holes number and the density of states at the Fermi level, that was predicted by calculations of the electronic structure [1] and, consequently, to a decreasing of the electrical resistivity values. According to the calculation of energy state characteristics, introduction of the Co acceptor impurity was accompanied by a decreasing of the activation energy ε_1^p between the valence band edge and the position of the Fermi level in the energy gap. Non-linear dependence of the Fermi level shift relative to the conduction band edge showed that in the real crystal HfNi_{1-x}Co_xSn the ratio of acceptor and donor did not change linearly. It's possible only if the generation of structural defects with donor nature take place as a result of the partial occupation of Ni atoms positions by Sn ones. In this case, the appearance of the donor "inhibits" the motion speed of the Fermi level in the direction of the valence band. Investigation of structural, electrokinetic and energy state characteristics of semiconductor solid solution HfNi_{1-x}Co_xSn gave to establish a complex mechanism of structural changes, which defined conduction mechanisms.

Key words: solid solution, electrical resistivity, Seebeck coefficient.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2014

Прийнята до друку 30.12.2014