

УДК 621.315.592

**ДОСЛІДЖЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ  
 $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  II. ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ**

**Ю. Стадник<sup>1</sup>, В. А. Ромака<sup>2</sup>, В. Крайовський<sup>2</sup>, В. В. Ромака<sup>2</sup>,  
А. Горинь<sup>1</sup>, О. Лах<sup>3</sup>**

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

<sup>2</sup>Національний університет “Львівська політехніка”,  
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

<sup>3</sup>ПАТ НВО “Термоприлад”, вул. Наукова, 3, 79060, Львів, Україна  
E-mail: stadnyk\_yuriy@lnu.edu.ua

Досліджено температурні та концентраційні залежності електрокінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  у концентраційному  $x = 0 - 0,30$  та температурному  $T = 80 - 380$  К діапазонах. Визначено основні механізми електропровідності, які узгоджуються з результатами теоретичних досліджень електронної структури  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ . Показано, що напівпровідниковий твердий розчин  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  є перспективним термометричним матеріалом.

*Ключові слова:* напівпровідник, електропровідність, термо-е.р.с.

У праці [1] з'ясовано, що введення атомів Y у кристалічну структуру сполуки  $\text{HfNiSn}$  заміщенням атомів Hf супроводжується її впорядкуванням, а атоми Y ( $4d^15s^2$ ), займаючи кристалографічну позицію Hf ( $5d^26s^2$ ), генерують структурні дефекти акцепторної природи. Зроблений на цій підставі розрахунок електронної структури  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  засвідчив, що легування напівпровідника електронного типу провідності  $n\text{-HfNiSn}$  акцепторною домішкою Y приведе до зменшення кількості вільних електронів, а рівень Фермі ( $\epsilon_F$ ) рухатиметься до валентної зони, яку згодом перетне: реалізується перехід провідності діелектрик–метал [2–4] та зміниться тип провідності з електронного на дірковий.

Дослідження температурних і концентраційних залежностей електрокінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  дасть змогу визначити ступінь адекватності запропонованих в [1] моделей кристалічної та електронної структур, а також можливість використати отримані матеріали в засобах вимірювання температури. Вивчали температурні та концентраційні залежності питомого опору  $\rho$  і коефіцієнта термо-е.р.с.  $\alpha$   $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ ,  $x = 0 - 0,30$ , у діапазоні  $T = 80 - 380$  К.

Температурні залежності питомого опору  $\ln\rho(1/T)$  та коефіцієнта термо-е.р.с.  $\alpha(1/T)$  для  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ ,  $x = 0 - 0,30$ , є типовими для напівпровідників (рис. 1, 2) і змінюються відповідно до результатів розрахунків розподілу густини електронних станів [1].

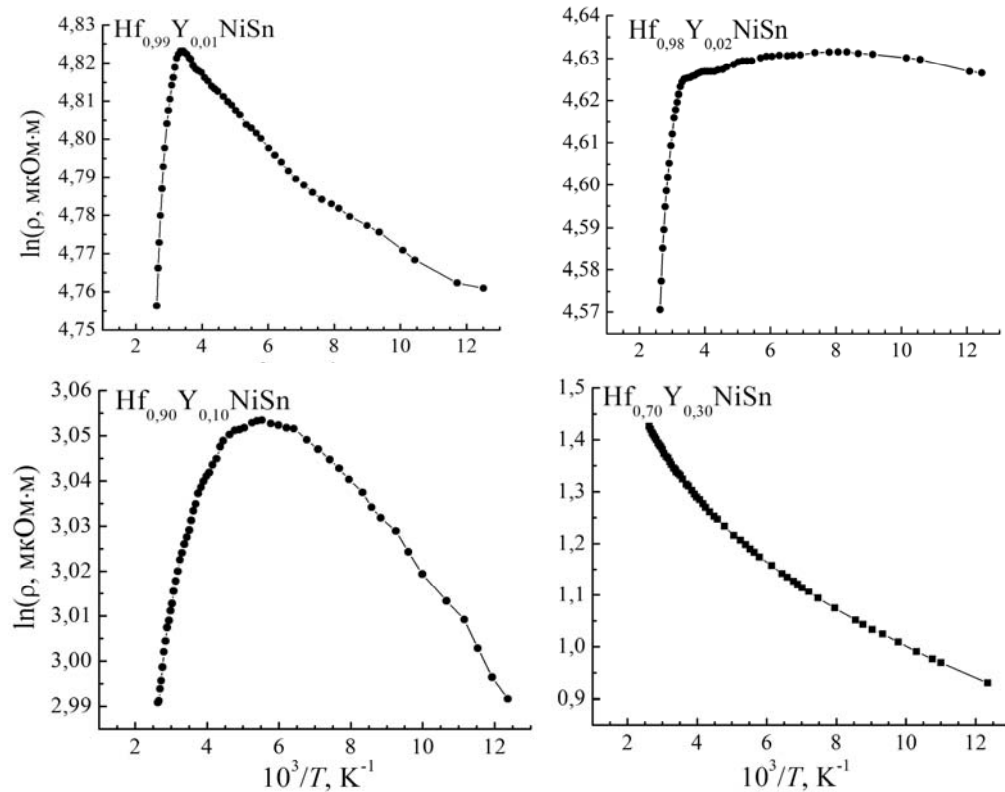


Рис. 1. Температурні залежності питомого опору  $\rho$  для  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  за різних концентрацій

Можемо бачити, що у зразках  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ ,  $x = 0 - 0,10$  на залежностях  $\ln\rho(1/T)$  присутні високотемпературні активаційні ділянки, що свідчить про розташування рівня Фермі  $\epsilon_F$  у забороненій зоні, з якого власне і відбувається активація носіїв струму з зони неперервних енергій. Наприклад, від'ємні значення коефіцієнта термо-е.р.с.  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  у випадку  $x = 0$  є зрозумілими і пов'язані з неупорядкованістю кристалічної структури сполуки  $\text{HfNiSn}$ , суть якої полягає у частковому, до  $\sim 1\%$ , зайнятті атомами  $\text{Ni}$  ( $3d^84s^2$ ) кристалографічної позиції  $4a$  атомів  $\text{Hf}$  ( $5d^26s^2$ ), що генерує в кристалі структурні дефекти донорної природи, а електрони є основними носіями електрики [5].

Відповідно, від'ємні значення коефіцієнта термо-е.р.с. для випадку  $x = 0,01$  засвідчують (див. рис. 2), що концентрація генерованих дефектів акцепторної природи в разі заміщення атомів  $\text{Hf}$  ( $5d^26s^2$ ) на атоми  $\text{Y}$  ( $4d^15s^2$ ) є меншою, ніж концентрація дефектів донорної природи, зумовлена неупорядкованістю структури сполуки  $\text{HfNiSn}$ , а отже, рівень Фермі  $\epsilon_F$  буде розташований на домішковій донорній зоні і ближче до зони провідності.

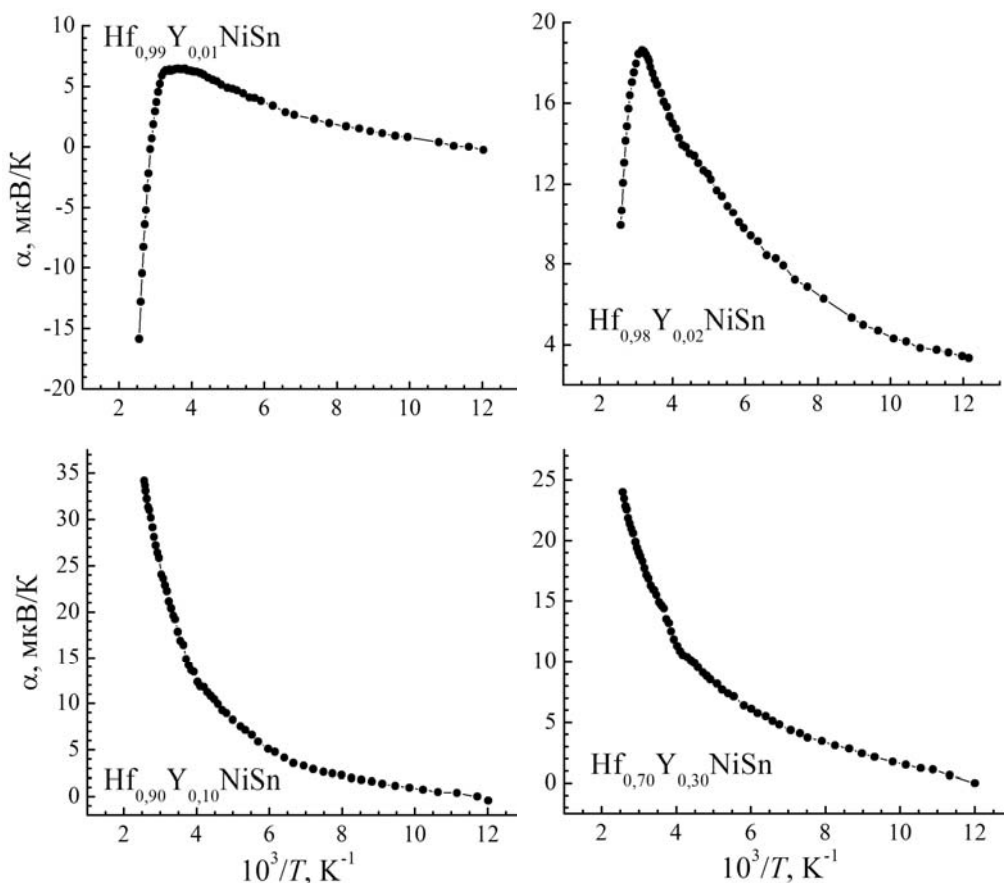


Рис. 2. Температурні залежності коефіцієнта термо-е.р.с.  $\alpha$  для  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  за різних концентрацій

Для випадків  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ ,  $x = 0,02 - 0,10$ , додатні значення коефіцієнта термо-е.р.с. засвідчують, що концентрація дефектів акцепторної природи перевищила концентрацію дефектів донорної природи, а рівень Фермі  $\epsilon_F$  тепер фіксовано на генерованій у кристалі домішкової акцепторній зоні внаслідок заміщення атомів Hf на Y [1]. Високотемпературна активаційна ділянка на залежностях  $\ln\rho(1/T)$  відображає термічний закид дірок з акцепторної зони у валентну, що супроводжується збільшенням кількості вільних дірок.

Натомість металічний хід залежності  $\ln\rho(1/T)$  та додатні значення коефіцієнта термо-е.р.с. для  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ ,  $x = 0,30$ , засвідчують, що рівень Фермі перетнув стелю валентної зони, як і прогнозували за розрахунками електронної структури  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  [1]: відбувся перехід провідності діелектрик–метал [2–4]. У цьому разі необхідно розуміти, що зразок  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ ,  $x = 0,30$ , і надалі є напівпровідником, а механізму активаційної провідності в дослідженому діапазоні температур нема з огляду на входження рівня Фермі у валентну зону.

На перший погляд, дещо суперечливою є поведінка залежності  $\rho(x)$  на ділянці  $x = 0 - 0,10$  (рис. 3, *a*). Наприклад, уведення у сполуку HfNiSn найменшої в експерименті концентрації атомів Y супроводжується стрімким зменшенням значень питомого електроопору, зокрема при 160 К – від значень  $\rho(x = 0) = 487,2$  мкОм·м до  $\rho(x = 0,01) = 121,1$  мкОм·м.

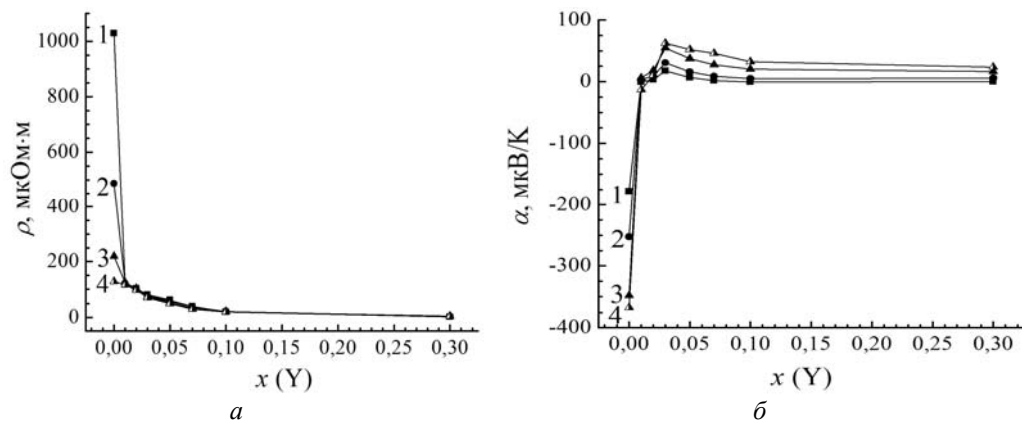
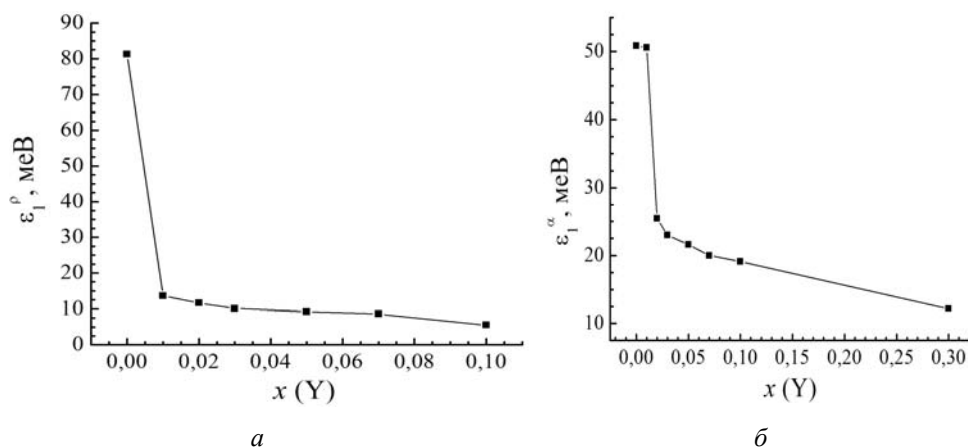


Рис. 3. Зміна значень питомого електроопору (*a*) та коефіцієнта термо-е.р.с. (*б*)  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  за різних температур, К: 1 – 80; 2 – 160; 3 – 300; 4 – 380

Річ у тім, що концентрація акцепторів, які генеруються у кристалі в разі введення найменшої концентрації Y ( $x = 0,01$ ), є занадто великою, і ми перестрибуємо проміжок концентрацій, за яких рівень Фермі  $\varepsilon_F$  рухався б від краю зони провідності до середини забороненої зони, що супроводжувалося б збільшенням значень електроопору через зменшення густини станів на рівні Фермі в напівпровіднику електронного типу провідності під час його легування акцепторами. Наприклад, за найменшої концентрації акцепторної домішки Y ( $x = 0,01$ ) значення коефіцієнта термо-е.р.с. стають додатними, а коефіцієнт термо-е.р.с., зокрема при 160 К змінюється від  $\alpha(x = 0) = -252,5$  мкВК<sup>-1</sup> до  $\alpha(x = 0,01) = 3,4$  мкВК<sup>-1</sup>, що свідчить про зростання концентрації дірок з наближенням рівня Фермі до валентної зони. Тобто концентрація Y,  $x = 0,01$ , є достатньою, щоб змінити тип провідності, і тепер основними носіями електрики стають дірки.

У цьому контексті цікаво простежити за характером зміни енергетичних характеристик  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ , отриманих з експериментальних досліджень (рис. 4), з яких також можна зробити висновок, що введення домішкових атомів Y у структуру сполуки HfNiSn супроводжується генеруванням структурних дефектів акцепторної природи. З активаційних ділянок залежностей  $\ln p(1/T)$  (див. рис. 1) обчислено значення енергій активації з рівня Фермі  $\varepsilon_F$  на рівень протікання зони провідності  $\varepsilon_1^p(x)$ , а з активаційних ділянок залежностей  $\alpha(1/T)$  (див. рис. 2) – значення енергій активації (див. рис. 4), що дають значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій [2–4].

Рис. 4. Зміна значень енергій активації  $\epsilon_1^p$  (а) та  $\epsilon_1^a$  (б)  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ 

З рис. 4, а бачимо, що легування напівпровідника приводить до зменшення значень енергії активації  $\epsilon_1^p(x)$ . Важливо пояснити, що значення енергії  $\epsilon_1^p(x)$  для нелегованого напівпровідника  $n\text{-HfNiSn}$  відображає енергетичну щільність між положенням рівня Фермі  $\epsilon_F$  та краєм зони провідності. Водночас значення енергії активації  $\epsilon_1^p(x)$  для найменшої концентрації атомів Y і всіх подальших відображають енергетичну щільність між положенням рівня Фермі та краєм валентної зони. Із практично лінійного характеру поведінки  $\epsilon_1^p(x)$  на ділянці концентрацій  $x = 0,01 - 0,10$  випливає, що рівень Фермі  $\epsilon_F$  рухається до краю валентної зони з однаковою швидкістю, яка становить  $\Delta\epsilon_F/\Delta x = 0,9$  меВ/%Y. Такий результат є цілком логічним і оскільки ми збільшуємо концентрацію домішки Y за лінійним законом, то за таким же законом генеруються у  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  структурні дефекти акцепторної природи.

Цікавою є зміна значень енергії активації  $\epsilon_1^a(x)$ , яка пропорційна до амплітуди модуляції зон неперервних енергій  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ . З рис. 4, б випливає, що у випадку нелегованого напівпровідника  $n\text{-HfNiSn}$  амплітуда модуляції становить  $\epsilon_1^a(x=0) = 50,9$  меВ, а введення у напівпровідник електронного типу провідності найменшої в експерименті концентрації домішки Y практично не змінює ступеня компенсації напівпровідника, про що свідчить значення амплітуди модуляції  $\epsilon_1^a(x=0,01) = 50,6$  меВ. Такий результат був би суперечливим у випадку, якби не відбулося зміни типу основних носіїв струму. Однак, як з'ясовано вище, концентрації Y  $x=0,01$  є достатньо, щоб перекомпенсувати напівпровідник, а тому близькість значень  $\epsilon_1^a(x=0) = 50,9$  меВ та  $\epsilon_1^a(x=0,01) = 50,6$  меВ випадкова.

Додавання у напівпровідник тепер діркового типу провідності  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ ,  $x = 0,01$ , акцепторної домішки Y природно зменшує ступінь компенсації, тобто різниця в кількості іонізованих акцепторів і донорів збільшиться. Цей ефект відображений у зменшенні значень амплітуди модуляції до  $\epsilon_1^a(x=0,02) = 25,4$  меВ. Зрозуміло, що подальше легування напівпровідника діркового типу провідності акцепторною домішкою буде лише зменшувати ступінь компенсації і значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій (див. рис. 4, б).

Отже, унаслідок комплексного дослідження кристалічної та електронної структур, електрокінетичних і магнітних характеристик інтерметалічного напівпровідника  $n$ -HfNiSn, сильно легованого атомами Y, з'ясовано механізми генерування в кристалі структурних дефектів акцепторної природи, які змінюють ступінь компенсації термоелектричного матеріалу і визначають механізми електропровідності.

1. Ромака В. В., Стадник Ю., Ромака В.А. та ін. Дослідження напівпровідникового твердого розчину  $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ . I. Дослідження кристалічної та електронної структур // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2016. Вип. 57. С. \_\_\_-\_\_\_.
2. Ромака В. А., Ромака В. В., Стадник Ю. В. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування. Львів: Вид-во Львів. політехніки, 2011. 488 с.
3. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Переход от металлической проводимости к активационной в компенсированных полупроводниках // Журн. эксперим. и теор. физики. 1971. Т. 61, вып. 2. С. 816–825.
4. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Полностью компенсированный кристаллический полупроводник как модель аморфного полупроводника // Журн. эксперим. и теор. физики. 1972. Т. 62, вып. 3. С. 1156–1165.
5. Romaka V. V., Rogl P., Romaka L. et al. Peculiarities of Structural disorder in Zr- and Hf- Containing Heusler and Half-heusler Stannides // Intermetallics. 2013. Vol. 35. P. 45–52.

## INVESTIGATION OF SEMICONDUCTIVE SOLID SOLUTION $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ . II. ELECTROKINETIC STUDY

**Yu. Stadnyk<sup>1</sup>, V. A. Romaka<sup>2</sup>, V. Krajovskii<sup>2</sup>, V. V. Romaka<sup>2</sup>,  
A. Horyn<sup>1</sup>, O. Lakh<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Ivan Franko Lviv National University,  
Kyryla & Mephodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

<sup>2</sup>*National university “Lvivska Politechnika”, S. Bandera Str., 12, 79013, Lviv, Ukraine*

<sup>3</sup>*PAT NVO “Thermoprylad”, Naukova Str., 3, 79060, Lviv, Ukraine  
e-mail: stadnyk\_yuriy@lnu.edu.ua*

The experimental results of  $Hf_{1-x}Y_xNiSn$  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  $x = 0 - 0.30$  and temperature  $T = 80 - 380$  K ranges were measured. The basic mechanisms of conduction were established. Doping of Y atoms in the structure of HfNiSn compound by substitution of Hf atoms was accompanied by generation of acceptor structural defects, the concentration of which increases with enlarging content of Y atoms. Adding the

least concentration of Y atoms ( $x = 0.01$ ) led to change in the conduction from  $n$ -type characterized HfNiSn compound to  $p$ -type. Thus, there was a change in the type of major charge carriers from electrons to holes. Metallic like dependence  $\ln\rho(1/T)$  and positive thermopower for  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ ,  $x = 0.30$ , evidence, that Fermi level crossed edge of valence band, as predicted by electronic structure calculation, and insulator-metal transition was observed. Experimental results and established mechanisms of conduction were consistent with theoretical studies of the electronic structure for  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ . According to obtained results semiconductive  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  solid solution is a perspective thermometric material.

*Key words:* semiconductor, electrical conductivity, thermopower.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015

Прийнята до друку 12.01.2016