

УДК 548.736.4

**ДОСЛІДЖЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО
ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$.**

II. Електрокінетичні та магнітні характеристики

**Ю. Стадник¹, В.А. Ромака², В. Крайовський²,
В.В. Ромака², А. Горинь¹, П. Стародуб¹**

¹*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: stadnyk_yuriy@franko.lviv.ua;*

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

Досліджено температурні та концентраційні залежності електрокінетичних, енергетичних та магнітних характеристик напівпровідникового твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ у концентраційному діапазоні $x = 0\text{--}0,10$. Уведення атомів Rh у структуру сполуки HfNiSn заміщенням атомів Ni супроводжується генеруванням структурних дефектів акцепторної природи, концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту атомів Rh, що призводить спочатку до збільшення ступеня компенсації напівпровідника $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, а при концентраціях $x \approx 0,02$ відбувається його перекомпенсація. У цьому разі відбувається зміна типу основних носіїв струму від електронів до дірок. Експериментальні результати узгоджуються з результатами теоретичних досліджень електронної структури $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$.

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

У першій частині праці [1] з'ясовано, що введення атомів Rh у кристалічну структуру сполуки HfNiSn супроводжується її впорядкуванням, а атоми Rh, займаючи кристалографічну позицію атомів Ni, генерують у кристалі структурні дефекти акцепторної природи. Зроблений на цій підставі розрахунок електронної структури $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ засвідчив, що легування напівпровідника електронного типу провідності $n\text{-HfNiSn}$ акцепторною домішкою Rh супроводжуватиметься зміною типу провідності від електронної до діркової, а рівень Фермі (ε_F) почне дрейфувати від краю зони провідності до валентної зони. У цьому разі в напівпровіднику $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ одночасно діятиме кілька механізмів електропровідності: стрибова провідність по домішкових станах, активація дірок із домішкової акцепторної зони у валентну зону та зонна провідність [2]. Далі ми проаналізуємо особливості температурних і концентраційних залежностей електрокінетичних, енергетичних та магнітних характеристик напівпровідникового твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, а також порівняємо результати експерименту та зроблених розрахунків, з чого впливатиме ступінь адекватності запропонованих в [1] моделей кристалічної та електронної структури. Вимірювали температурні, концентраційні та польові

залежності питомого електроопору (ρ), коефіцієнта термо-е.р.с. (α) у температурному діапазоні $T=80-400$ К та магнітної сприйнятливості (χ) за кімнатної температури та магнітного поля $H \leq 0,5$ Т. Методики досліджень фізичних властивостей наведені в працях [3, 4].

На рис. 1 показано температурні залежності питомого електроопору $\ln \rho(1/T)$ та коефіцієнта термо-е.р.с. $\alpha(1/T)$ напівпровідникового твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$. Як бачимо, ці температурні залежності для $n\text{-HfNiSn}$ є типовими для легованих та компенсованих напівпровідників з високо- та низькотемпературними активаційними ділянками, що свідчить про наявність кількох активаційних механізмів провідності [5, 6]. Наприклад, високотемпературна активаційна ділянка на залежності $\ln \rho(1/T)$ є результатом активації електронів із рівня Фермі, зафіксованого на домішковому донорному рівні (зоні), у зону провідності. З цієї активаційної ділянки обчислено енергію активації $\varepsilon_i^p(x=0) = 81,29$ меВ, яка чисельно дорівнює енергетичній щільності між рівнем Фермі та дном зони провідності $n\text{-HfNiSn}$ [5]. Відповідно, -низькотемпературна активаційна ділянка $\ln \rho(1/T)$ $n\text{-HfNiSn}$ є результатом стрибків електронів по вільних станах домішкового донорного рівня (зони) з енергіями, близькими до ε_F , а обчислене значення енергії активації стрибкової провідності $\varepsilon_3^p(x=0) = 8,72$ меВ. Доказом того, що відбувається активація саме електронів і саме з домішкового донорного рівня в зону провідності, слугують результати зміни значень коефіцієнта термо-е.р.с. $n\text{-HfNiSn}$ у всьому діапазоні температур (рис. 1, 2), які є від'ємними, доводячи що електрони, - основні носії струму. Сильне легування та компенсація напівпровідника $n\text{-HfNiSn}$, що є наслідком наявності в об'ємі кристала великої кількості ($10^{19}-10^{20}$ см⁻³) хаотично розташованих заряджених центрів, якими у цьому випадку слугують структурні дефекти донорної та акцепторної природи [1], призводить до модуляції зон неперервних енергій (зони провідності та валентної зони) [5]. У праці [7] з'ясовано, що значення енергії активації ε_i^a , обчислене з високотемпературної ділянки залежності $\alpha(1/T)$ сильнолегованого та компенсованого напівпровідника, є сумірним з амплітудою модуляції зон неперервних енергій, а значення енергії активації ε_3^a , обчислене з низькотемпературної ділянки залежності $\alpha(1/T)$, сумірне зі значенням амплітуди дрібномасштабної флуктуації (глибина потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації) зони неперервних енергій.

З високотемпературної ділянки залежності $\alpha(1/T)$ $n\text{-HfNiSn}$ обчислено значення енергії активації $\varepsilon_i^a(x=0) = 50,86$ меВ, а з низькотемпературної – $\varepsilon_3^a(x=0) = 9,41$ меВ (див. рис. 3). У цьому контексті надзвичайно показовими для $n\text{-HfNiSn}$ є співвідношення значень енергій активації ε_3^p та ε_3^a . Глибина потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації становить 9,41 меВ, а глибина її заповнення – 8,72 меВ. Як тільки значення енергії активації стрибкової провідності ε_3^p зрівняється зі значенням ε_3^a , електрони “заллють” дрібномасштабний рельєф, що призведе до металізації провідності по домішковій зоні, а на залежності $\ln \rho(1/T)$ не буде низькотемпературної активаційної ділянки. Уведення найменш досяжної в експерименті концентрації акцепторної домішки Rh, що відповідає складу $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, $x = 0,005$, супроводжується як значними змінами характеру поведінки залежностей $\ln \rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ (див. рис. 1), так і значень електроопору та коефіцієнта термо-е.р.с. (рис. 2). Наприклад, для зразка складу $\text{HfNi}_{0,995}\text{Rh}_{0,005}\text{Sn}$, на залежності $\ln \rho(1/T)$ нема низькотемпературної активаційної ділянки, а електроопір зростає з підвищенням температури, що свідчить про металізацію провідності напівпровідника за низьких температур. У цьому разі на залежності зберігається

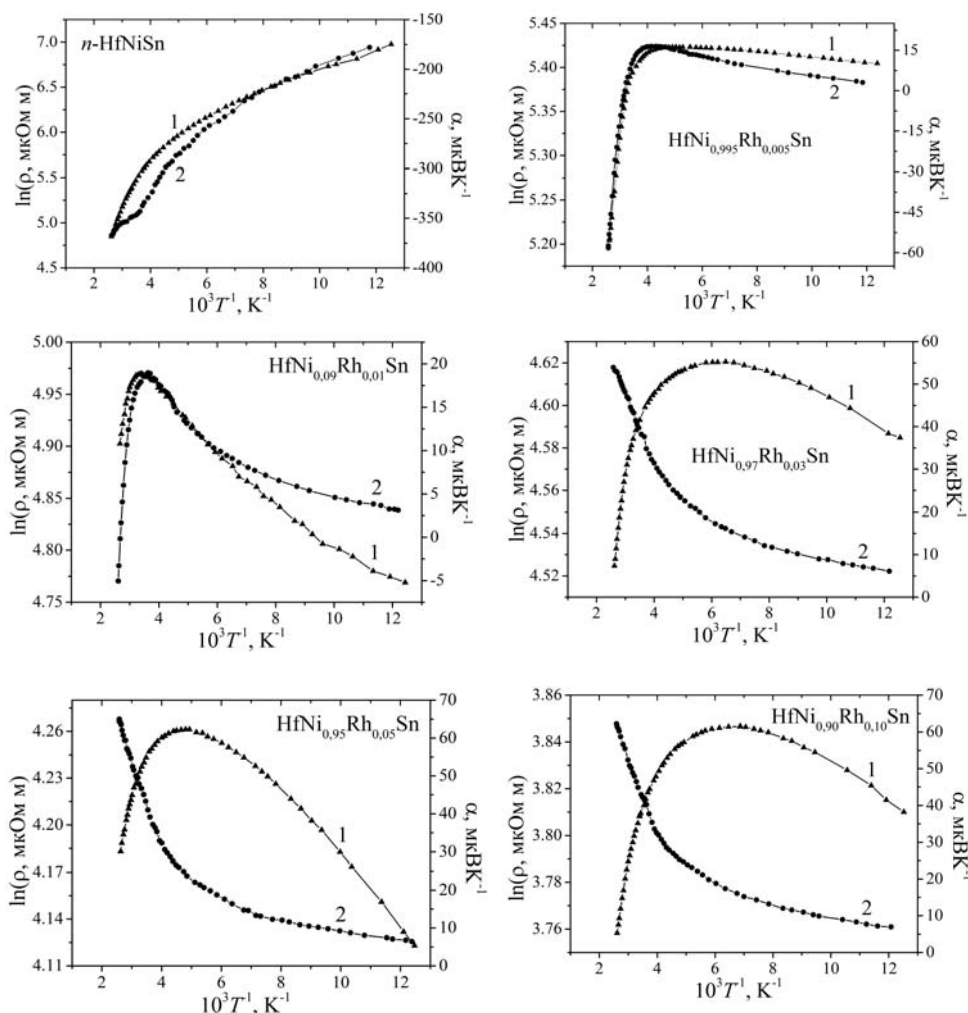


Рис. 1. Температурні залежності питомого електроопору (ρ) (1) та коефіцієнта термо-е.р.с. (α) (2) сплавів твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$

високотемпературна активаційна ділянка. Подібний хід залежностей $\ln \rho(1/T)$ простежено і для всіх інших зразків твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$.

Відповідно, введення в напівпровідник електронного типу провідності n - HfNiSn найменшої концентрації акцепторної домішки збільшує компенсацію напівпровідника. Результатом цього є значне зростання амплітуди великомасштабної флуктуації до значення ϵ_1^a ($x = 0,005$) = 122,95 меВ, а додатні значення коефіцієнта термо-е.р.с. за низьких температур свідчить про утворення домішкового акцепторного рівня поблизу валентної зони напівпровідника. Відсутність стрибкової провідності (ϵ_3^p) за низьких температур по домішковій зоні означає, що вона перекривається з валентною зоною (утворює “хвіст” валентної зони [1, 6]), що і є

причиною металічної провідності напівпровідника. Існування високотемпературної активації на залежності $\ln \rho(1/T)$ $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, $x=0,005$, та від'ємні значення коефіцієнта термо-е.р.с. при температурах $T > 314$ К засвідчують, що концентрація донорів, які існують у $n\text{-HfNiSn}$ ("априорне легування" [2, 5]), усе ще є вищою, ніж концентрація введених акцепторів, однак не всі донори іонізовані. Ступінь компенсації напівпровідника зростає зі збільшенням концентрації акцепторної домішки, що відповідає складу $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, $x = 0,01$, а зміна знака коефіцієнта термо-е.р.с. відбувається за вищої температури $T > 371$ К. Поблизу складу $\text{HfNi}_{0,98}\text{Rh}_{0,02}\text{Sn}$ виникає стан повної компенсації напівпровідника, а рівень Фермі буде рівновіддаленим від зон неперервних енергій. За концентрацій акцепторів $x \geq 0,03$ рівень Фермі є ближчим до валентної зони, ніж до зони провідності, про що свідчать додатні значення коефіцієнта термо-е.р.с. у всьому температурному інтервалі.

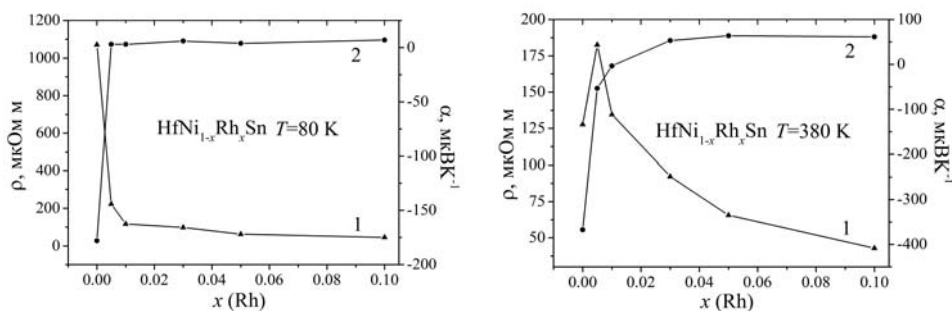


Рис. 2. Зміна значень питомого електроопору (ρ) (1) та коефіцієнта термоерс (α) (2) сплавів твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ за різних температур

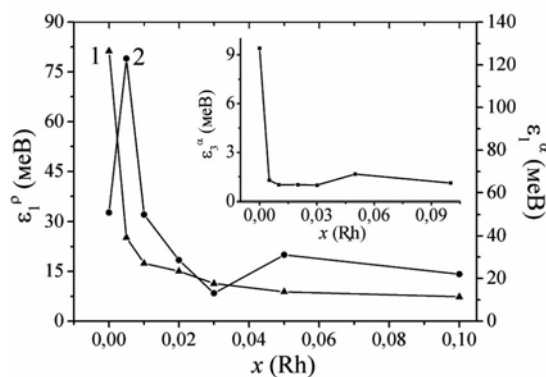


Рис. 3. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^p(x)$ (1), $\varepsilon_1^a(x)$ (2) та $\varepsilon_3^a(x)$ (вставка) твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$

Існування високотемпературної активації на залежностях $\ln \rho(1/T)$ засвідчує, що рівень Фермі все ще перебуває в забороненій зоні, а концентрації акцепторів, що відповідає складу $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, $x = 0,10$, недостатньо для реалізації переходу провідності діелектрик-метал і входження рівня Фермі у валентну зону.

Результати дослідження магнітної сприйнятливості твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ повністю узгоджуються з висновками та припущеннями, зробленими як за результатами розрахунків кристалічної та електронної структур [1], так і за електрокінетичними дослідженнями напівпровідника. На рис. 4 показано результати вимірювань значень $\chi(x)$ при $T = 300$ К і напруженості магнітного поля $H = 0,5$ Т. Можемо бачити, що напівпровідник n - HfNiSn є слабким діамagnetиком ($\chi_{x=0} = -0,082 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$). Уведення незначних концентрацій атомів Rh супроводжується зменшенням значень діамagnetної складової $\chi_{x=0,005} = -0,025 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, а за концентрації атомів Rh, що відповідає складам $x \geq 0,03$, речовина стає парамагнетиком Паулі: $\chi_{x=0,03} = 0,052 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. У такому разі магнітна сприйнятливість $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ визначатиметься магнітною сприйнятливістю основних носіїв струму, а її значення будуть прямо пропорційні до концентрації вільних дірок (p) (для парамагнетика Паулі $\chi \sim p$). Залежність $\chi(x)$ зростає зі збільшенням концентрації атомів Rh, засвідчуючи зростання концентрації дірок, що можливе лише за умови акцепторної природи новостворених структурних дефектів у разі зайняття атомами Rh кристалографічної позиції Ni.

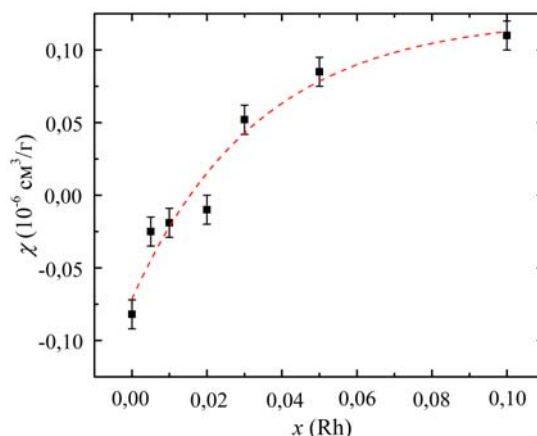


Рис. 4. Зміна значень магнітної сприйнятливості χ $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ при $T = 300$ К

Отже, введення атомів Rh у структуру сполуки HfNiSn заміщенням атомів Ni супроводжується генеруванням структурних дефектів акцепторної природи, концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту атомів Rh, що призводить спочатку до збільшення ступеня компенсації напівпровідника $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, а за концентрацій $x \approx 0,02$ відбувається його перекомпенсація. У цьому разі виникає зміна типу основних носіїв струму від електронів до дірок. Результати зміни значень $\rho(T, x)$ та $\alpha(T, x)$ $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ визначають закономірності функцій перетворення нових термометричних матеріалів і можливість керування ними.

Робота виконана в рамках грантів Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України (№ ДР 0111U001088).

1. Ромака В.В., Стадник Ю.В., Ромака Л.П. та ін. Дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$. I. Кристалічна та електронна структури // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2013. Вип. 54. С. 122–128.
2. Ромака В.А., Ромака В.В., Стадник Ю.В. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування. Львів, 2011.
3. Гореленко Ю.К., Гладийєвський Р.С., Стадник Ю.В. та ін. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт із спецкурсу: “Електричні та магнітні властивості неорганічних матеріалів” і “Сучасні неорганічні матеріали” Львів; ЛНУ, 2008. 30 с.
4. Стадник Ю., Ромака В., Горинь А. та ін. Електронна структура та фізичні властивості твердого розчину $\text{Zr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 2011. Вип. 52. С. 114–120.
5. 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.
6. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979.
7. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka V.V. et. al. Features of Electrical Conductivity in the n - ZrNiSn Intermetallic Semiconductor Heavily Doped with the In Acceptor Impurity // Semiconductors. 2007. Vol. 41. N 9. P. 1041–1047.

INVESTIGATION OF $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ SEMICONDUCTING SOLID SOLUTION.

II. Electrokinetic and magnetic properties

Yu. Stadnyk¹, V.A. Romaka², V. Krajovskii²,
V.V. Romaka², A. Horyn¹, P. Starodub¹

¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: stadnyk_yuriy@franko.lviv.ua

²National University “Lvivska Politechnika”,
S. Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine

The temperature and concentration dependences of electrokinetic, electron energy state and magnetic characteristics of $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ semiconducting solid solution were investigated in the concentration range $x = 0\text{--}0.10$. Doping of Rh atoms in the structure of HfNiSn compound by substituting Ni atoms was accompanied by generation of acceptor structural defects, the concentration of which increases with enlarging content of Rh atoms. It led first to increasing of the compensation degree in the $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ semiconductor, but at concentration $x \approx 0.02$ overcompensation occurred. Thus, there was a change in the type of major charge carriers from electrons to holes. Experimental results were consistent with theoretical studies of the electronic structure in the $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$.

Key words: semiconductor, electrical conductivity, thermopower, magnetic susceptibility.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО
ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$.**

II. Электрокинетические и магнитные характеристики

**Ю. Стадник¹, В.А. Ромака², В. Крайовский²,
В.В. Ромака², А. Горынь¹, П. Стародуб¹**

¹*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина
E-mail: stadnyk_yuriy@franko.lviv.ua*

²*Национальный университет “Львовская политехника”,
ул. С. Бандеры, 12, 79013 Львов, Украина*

Исследовано температурные и концентрационные зависимости электрокинетических, энергетических и магнитных характеристик полупроводникового твердого раствора $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ в концентрационном диапазоне $x = 0-0,10$. Замещение атомов Ni атомами Rh в соединении HfNiSn приводит к генерированию структурных дефектов акцепторной природы, концентрация которых растет с увеличением количества атомов Rh. Это приводит к увеличению степени компенсации полупроводника $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, а около концентрации $x \approx 0,02$ происходит его перекомпенсация. При этом происходит изменение типа основных носителей тока от электронов к дыркам. Экспериментальные результаты согласуются с результатами теоретических исследований электронной структуры $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$.

Ключевые слова: полупроводник, электропроводимость, термо-э.р.с., магнитная восприимчивость.

Стаття надійшла до редколегії 26.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012