

УДК 548.736.4

**ДОСЛІДЖЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО  
ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ .  
II. ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

**Ю. Стадник<sup>1</sup>, В.А. Ромака<sup>2,3</sup>, О. Лах<sup>4</sup>, Н. Мельниченко<sup>1</sup>, А. Горинь<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,  
e-mail: stadnyk\_yuriy@franko.lviv.ua

<sup>2</sup>Інститут прикладних проблем механіки і математики  
ім. Я. Підстригача НАН України,  
вул. Наукова, 3-б, 79060 Львів, Україна

<sup>3</sup>Національний університет “Львівська політехніка”,  
вул. Кн. Романа, 1, 79005 Львів, Україна,  
e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

<sup>4</sup>АТЗТ «НВО «Термоприлад» ім. В.І. Лаха,  
вул. Наукова, 3, 79060 Львів, Україна

Досліджено температурні та концентраційні залежності електрокінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ . Показано, що  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  володіє високими значеннями коефіцієнта термоелектричної потужності ( $Z^*$ ) і є перспективним термоелектричним матеріалом.

*Ключові слова:* напівпровідник, питомий електроопір, коефіцієнт термо-ЕРС.

Як впливає з результатів першої частини нашого дослідження [1], заміщення у сполуці  $ZrNiSn$  атомів Sn ( $5s^25p^2$ ) атомами Bi ( $6s^26p^3$ ) приводить до генерування структурних дефектів донорної природи. З іншого боку, результати розрахунку електронної структури засвідчили, що легування напівпровідника електронного типу провідності  $n$ - $ZrNiSn$  донорною домішкою Bi супроводжується дрейфом рівня Фермі ( $\epsilon_F$ ) у напрямі зони провідності з наступним її перетином та металізацією провідності. Саме факт перетину рівнем Фермі дна зони провідності відповідає умові отримання максимальних значень коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*$  [2]. Далі ми проаналізуємо особливості температурних і концентраційних залежностей електрокінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ , з чого впливатиме, що він є перспективним термоелектричним матеріалом зі значним коефіцієнтом перетворення теплової енергії в електричну.

На рис. 1 показано зміну значень питомого електроопору ( $\rho$ ) напівпровідникового твердого розчину  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ . Як бачимо, залежність  $\ln\rho(1/T)$  для  $n$ - $ZrNiSn$  є типовою для легованих напівпровідників із наявними високо- та низькотемпературною активаційними ділянками. Наприклад, у напівпровіднику  $n$ - $ZrNiSn$  рівень Фермі

розташований у забороненій зоні на відстані 28,9 меВ від рівня протікання зони провідності [3]. У такому випадку з підвищенням температури за енергій, що більші або сумірні за значенням глибини залягання рівня Фермі, відбувається перехід електронів із домішкового донорного рівня на край зони провідності. Саме цей факт забезпечує наявність високотемпературної активаційної ділянки на залежності  $\ln\rho(1/T)$  напівпровідника  $n$ -ZrNiSn (див. рис. 1, а) [4].

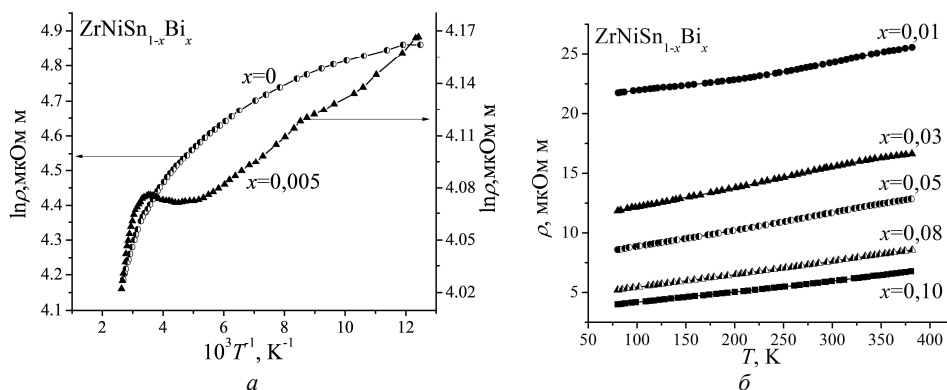


Рис. 1. Температурні залежності питомого електроопору ( $\rho$ ) ZrNiSn<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>

Водночас наявність низькотемпературної активаційної ділянки засвідчує існування стрибкового механізму перенесення заряду по локалізованих станах домішкового донорного рівня [4]. Перетин рівнів Фермі та протікання зони провідності супроводжується значним зменшенням значень питомого електроопору ZrNiSn<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> (рис. 2) через збільшення концентрації вільних електронів, наприклад, при 80 K, від значень  $\rho(x=0) = 129,10$  мкОм·м до значень  $\rho(x=0,01) = 22,41$  мкОм·м.

Уведення найменш досяжної в експерименті концентрації донорної домішки Bi, що відповідає складу ZrNiSn<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>,  $x = 0,005$ , приводить до радикальної зміни поведінки залежності  $\ln\rho(1/T)$  (див. рис. 1, а), на якій чітко видно три ділянки, що засвідчує зміну енергетичних рівнів у забороненій зоні такого напівпровідника. Наприклад, за низьких температур активаційна ділянка виникає внаслідок переходу електронів із дрібного донорного рівня (зони), розрахована глибина залягання якого  $\epsilon_1^p = 1,5$  меВ. Далі, при проміжних температурах, на залежності  $\ln\rho(1/T)$  простежується плато із незначним мінімумом, що свідчить про виснаження дрібного донорного рівня (зони) – всі носії з цього рівня (зони) перейшли у зону провідності. За високих температур активаційна ділянка виникає внаслідок переходу електронів з основного донорного рівня, глибина залягання якого, визначена із залежності  $\ln\rho(1/T)$ ,  $\epsilon_1^p = 11,5$  меВ. У разі концентрації Bi, що відповідає складам ZrNiSn<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>,  $x \geq 0,01$ , активаційні ділянки зникають (див. рис. 1, б), провідність набуває металічного характеру, що свідчить про перетин рівнем Фермі дна зони провідності – відбувається перехід провідності діелектрик–метал, передбачений розрахунками DOS ZrNiSn<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> [1].

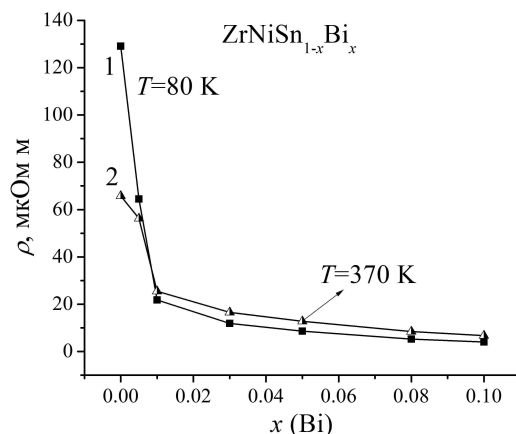


Рис. 2. Концентраційні залежності питомого електроопору  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$

Експериментальний доказ того, що домішка Bi є донором, – від’ємний знак коефіцієнта термо-ЕРС  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  (рис. 3) у всьому дослідженому діапазоні концентрацій. Відповідно, металізація провідності призведе до зменшення значень коефіцієнта термо-ЕРС  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ . Можна припустити, що за концентрації донорної домішки Bi  $x > 0,01$ , яка забезпечить високі значення електропровідності, проте значення коефіцієнта термо-ЕРС будуть ще порівняно високі, коефіцієнт термоелектричної потужності  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  матиме екстремум.

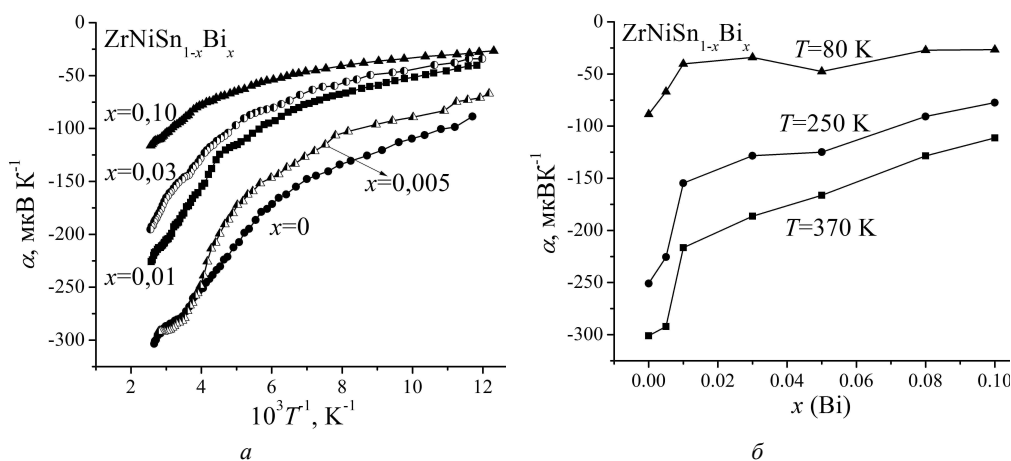


Рис. 3. Температурні (а) та концентраційні (б) залежності коефіцієнта термо-ЕРС  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$

З високотемпературних ділянок залежностей  $\alpha(1/T)$  для  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  (див. рис. 3, а) обчислені значення амплітуди великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій ( $\epsilon_1^\alpha$ ) та усередненої амплітуди потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації ( $\epsilon_3^\alpha$ ) (рис. 4). Поведінка зміни значень  $\epsilon_1^\alpha$  та  $\epsilon_3^\alpha$  є прогнозованою,

оскільки уведення в напівпровідник електронного типу провідності донорної домішки супроводжується зменшенням ступеня компенсації напівпровідника [4] і, як наслідок, амплітуда флуктуації зменшується. Крім того, є кореляція, яка також простежувалася вище, між значеннями амплітуди великомасштабної флуктуації та глибиною потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації: чим менша амплітуда флуктуації, тим менша потенціальна яма дрібномасштабної флуктуації.

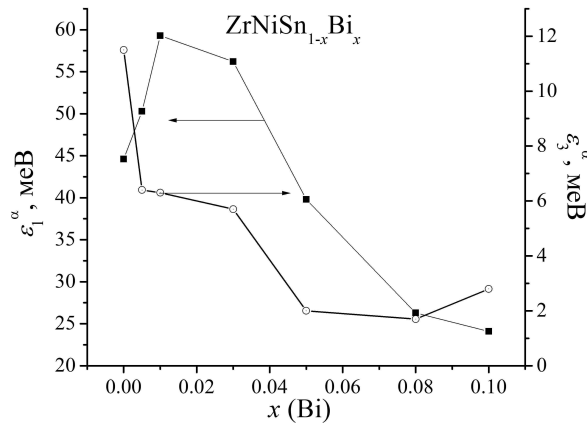


Рис. 4. Зміна значень  $\epsilon_1^\alpha(x)$  та  $\epsilon_3^\alpha(x)$  для  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$

Отже, легування  $n$ - $\text{ZrNiSn}$  донорною домішкою  $\text{Bi}$  супроводжується зменшенням ступеня компенсації напівпровідника, дрейфом рівня Фермі у напрямі рівня протікання зони провідності з подальшим входженням у зону неперервних енергій, реалізації переходу провідності діелектрик–метал. Наведені результати зміни значень електроопору та термо-ЕРС  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$  визначають закономірності функцій перетворення напівпровідникових матеріалів та можливість керування ними.

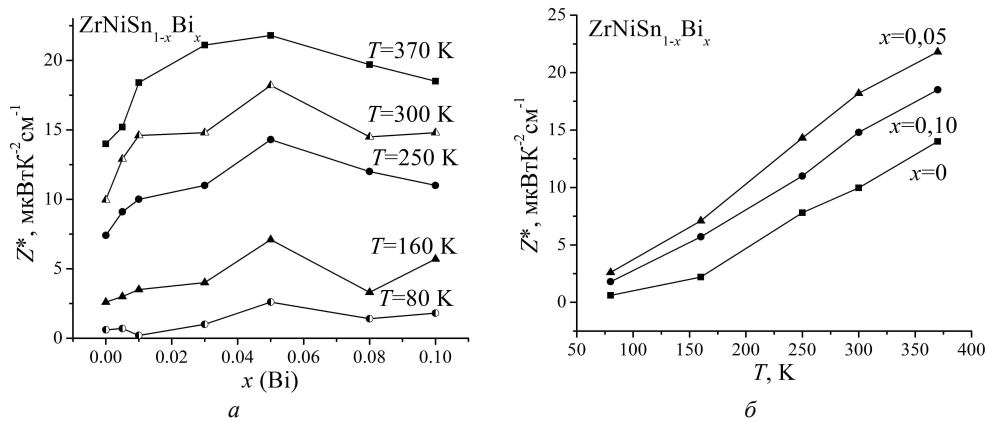


Рис. 5. Концентраційні (а) та температурні (б) залежності коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*$  для  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$

На рис. 5 зображені концентраційні  $Z^*(x)$  та температурні  $Z^*(T)$  залежності коефіцієнта термоелектричної потужності  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ . Зроблене вище припущення про те, що в ділянці перетину рівнів Фермі та протікання зони провідності  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  на залежностях коефіцієнта термоелектричної потужності будуть екстремуми, має підтвердження на рис. 5. Крім того, силовий фактор  $Z^*$  має тенденцію до збільшення з підвищенням температури (див. рис. 5), що також є позитивним, оскільки твердий розчин  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  стабільний принаймні до температури 1 070 К. Отже, отриманий твердий розчин  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  за характеристиками набагато переважає  $n$ - $ZrNiSn$  і є перспективним термоелектричним матеріалом.

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

1. Ромака В., Ромака Л., Погл П. та ін. Дослідження напівпровідникового твердого розчину  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ . I. Кристалічна та електронна структури // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2012. Вип. 53. С. 115–120.
2. 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 structural type // Semiconductors. 2006. Vol. 40 (11). P. 1275–1281.
3. Ромака В.А., Ромака В.В., Стадник Ю.В. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування. Львів: Вид. Львів. політехніки, 2011.
4. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979.

## INVESTIGATION OF $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ SEMICONDUCTOR SOLID SOLUTION. II. ELECTROKINETIC PROPERTIES

Yu. Stadnyk<sup>1</sup>, V.A. Romaka<sup>2,3</sup>, O. Lakh<sup>4</sup>, L. Romaka<sup>1</sup>, A. Horyn<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,  
e-mail: stadnyk\_yuriy@franko.lviv.ua

<sup>2</sup>Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics,  
NAS of Ukraine, Naukova Str., 3-b, 79060, Lviv, Ukraine

<sup>3</sup>National University "Lvivska Politechnika",  
Kn. Roman Str., 1, 79005 Lviv, Ukraine,  
e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

<sup>4</sup>V.I. Lakh NVO "Termoprylad",  
Naukova Str., 3, 79060, Lviv, Ukraine

The temperature and concentration dependencies of electrokinetic and energy state characteristics of  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  semiconductor solid solution were investigated. It was shown that  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  has high values of thermoelectric power factor ( $Z^*$ ) and should be promising thermoelectric material.

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

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО  
ТВЕРДОГО РАСТВОРА  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ .  
II. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

**Ю. Стадник<sup>1</sup>, В.А. Ромака<sup>2,3</sup>, О. Лах<sup>4</sup>, Л. Ромака<sup>1</sup>, А. Горынь<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,  
e-mail: stadnyk\_yuriy@franko.lviv.ua*

<sup>2</sup>*Институт прикладных проблем механики и математики им. Я. Подстригача  
НАН Украины, ул. Научная, 3-б, 79060 Львов, Украина*

<sup>3</sup>*Национальный университет “Львовская политехника”,  
ул. Кн. Романа, 1, 79005 Львов, Украина,  
e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua*

<sup>4</sup>*АОЗТ НПО «Термоприбор» им. В.И. Лаха,  
ул. Научная, 3, 79060 Львов, Украина*

Исследовано температурные и концентрационные зависимости электрокинетических и энергетических характеристик полупроводникового твердого раствора  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ . Показано, что  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  обладает высокими значениями коэффициента термоэлектрической мощности ( $Z^*$ ) и является перспективным термоэлектрическим материалом.

*Ключевые слова:* полупроводник, удельное электросопротивление, коэффициент термо-ЭДС.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011