

В.А. Ромака^{1,2}, Р.С. Гладишевський³, Д. Фрушарт⁴, В.В. Ромака³, Д. Гігноукс⁴,
А.М. Горинь³, Б.С. Кужель³

Особливості інтерметалічного напівпровідника n -ZrNiSn. II. Електрокінетичні та магнітні дослідження

¹Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. Підстригача НАН України, вул. Наукова, 3-б,
79060, Львів, Україна, E-mail: vromaka@polynet.lviv.ua;

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

³Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна;

⁴Лабораторія Нееля Національного центру наукових досліджень, BP 166, 38042 Гренобль, Франція.

Досліджено температурні, концентраційні та польові залежності питомого електроопору, коефіцієнту термо-ЕРС та магнітної сприйнятливості інтерметалічного напівпровідника n -ZrNiSn, сильнолегованого атомами рідкісноземельних металів $R = Y, Dy, Ho, Er$ в інтервалах: $T = 1,5 \div 400$ К, $N_A^R \approx 9,5 \cdot 10^{19}$ см⁻³ ($x = 0,005$) \div $9,5 \cdot 10^{21}$ см⁻³ ($x = 0,5$), $H \leq 15$ Т. Підтверджено результати розрахунків кристалічної та зонної структур n -ZrNiSn про донорну природу структурних дефектів нелегованого напівпровідника, а також про акцепторну природу дефектів у $Zr_{1-x}R_xNiSn$, утворених атомами R . Встановлена кореляція між концентрацією атомів рідкісноземельних металів, амплітудою модуляції зон неперервних енергій, а також ступенем заповнення носіями струму потенціальних ям дрібномасштабних модуляцій. Обговорення результатів ведеться у рамках моделі сильнолегованого та сильнокомпенсованого напівпровідника Шкловського-Ефроса.

Ключові слова: напівпровідник, акцепторна домішка.

Стаття постуила до редакції 03.03.2009; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

У нашій попередній роботі [1] було досліджено вплив легування інтерметалічного напівпровідника n -ZrNiSn атомами рідкісноземельних металів (R), зокрема, $R = Y, Dy, Ho, Er$, на зміну кристалічної та електронної структур. Проведені дослідження дозволили запропонувати принципово іншу модель кристалічної структури нелегованого напівпровідника n -ZrNiSn і на цій основі описати процес її трансформації у міру уведення атомів рідкісноземельних металів. Було, зокрема, встановлено, що кристалічна структура n -ZrNiSn є неупорядкованою, кристалографічні позиції атомів Zr на $\sim 1\%$ зайняті атомами Ni, що пояснює донорну природу дефектів нелегованого напівпровідника. Легування n -ZrNiSn атомами рідкісноземельних металів супроводжується упорядкуванням кристалічної структури, а атоми R заміщають лише кристалографічні позиції атомів Zr, генеруючи дефекти акцепторної природи.

Розрахунок розподілу електронної густини (DOS) ZrNiSn, здійснений на основі нової моделі кристалічної структури [1], показав, що n -ZrNiSn є вузькозонним напівпровідником, у якого рівень Фермі (ϵ_F) розташовується у забороненій зоні біля

дна зони провідності, а ширина забороненої зони $\epsilon_g \approx 450$ меВ. Легування n -ZrNiSn атоми R супроводжується дрейфом рівня Фермі у напрямі валентної зони, що призведе до зміни типу основних носіїв струму – від електронів до дірок, а також зменшення значень енергії активації ϵ_1^p із рівня Фермі на рівень протікання валентної зони. Для концентрацій R , при яких ϵ_F лежить у забороненій зоні, буде мати місце механізм стрибкової провідності ϵ_3^p [2], а перетин рівнів Фермі та протікання валентної зони $Zr_{1-x}R_xNiSn$ супроводжується переходом провідності діелектрико-метал.

Дана робота є продовженням досліджень [1], а її головною метою є експериментальне підтвердження моделей кристалічної та електронної структур як нелегованого напівпровідника n -ZrNiSn, так і сильнолегованого атомами рідкісноземельних металів. Окрім того, наявність значних концентрацій дефектів донорної природи в n -ZrNiSn та генерація сумірної концентрації дефектів акцепторної природи робить досліджувані напівпровідники сильнолегованими та сильнокомпенсованими. У такому разі, дана робота також може дати відповідь – чи має місце кореляція між концентрацією R , амплітудою модуляції зон неперервних енергій, а

також ступенем заповнення носіями струму потенціальних ям дрібномасштабних модуляцій, що є характерним для моделі сильнолегованого та сильнокомпенсованого напівпровідника Шкловського-Ефроса [3,4]. Враховуючи, що інтерметалічний напівпровідник n -ZrNiSn входять у коло досліджуваних термоелектричних та термометричних матеріалів, оптимізація параметрів якого здійснюється шляхом відповідного легування, проведені дослідження також мають продемонструвати ефективність керування основними фізичними закономірностями функцій перетворення напівпровідника при уведенні атомів рідкісноземельних металів.

Вимірювалися температурні, концентраційні та польові залежності питомого електроопору (ρ), коефіцієнту термо-ЕРС (α), магнітної сприйнятливості (χ) в інтервалах: $T = 1,5 \div 400$ К, $N_A^R \approx 9,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,005$) $\div 9,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,5$), $H \leq 15$ Т. Методики вимірювання питомого електроопору, коефіцієнту термо-ЕРС у відношенні до міді та магнітної сприйнятливості наведені у [5].

I. Електрокінетичні та магнітні дослідження $Zr_{1-x}R_xNiSn$

Температурні залежності питомого електроопору та коефіцієнту термо-ЕРС для всіх досліджених зразків $Zr_{1-x}R_xNiSn$ є типовими для легованих та компенсованих напівпровідників – електроопір зменшується із збільшенням температури, а на залежностях $\ln \rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ мають місце високо- та низькотемпературні активаційні ділянки [2]. Виключення складають сильнолеговані зразки, у яких відбувся перехід провідності діелектрик-метал – рівень Фермі перетнув рівень протікання валентної зони [2,7]. На рис. 1, як приклад, наведені температурні залежності електроопору та термо-ЕРС для окремих зразків n -ZrNiSn, сильнолегованого атомами Dy. Можемо бачити, що зразки $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$, $x = 0 \div 0,08$, є типовими напівпровідниками з активаційними ділянками на залежностях $\ln \rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$, а у $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$, $x \geq 0,134$, такі ділянки відсутні, провідність носить металічний характер, а електроопір зростає із збільшенням температури. Залежності $\ln \rho(1/T)$ з високою точністю можуть бути

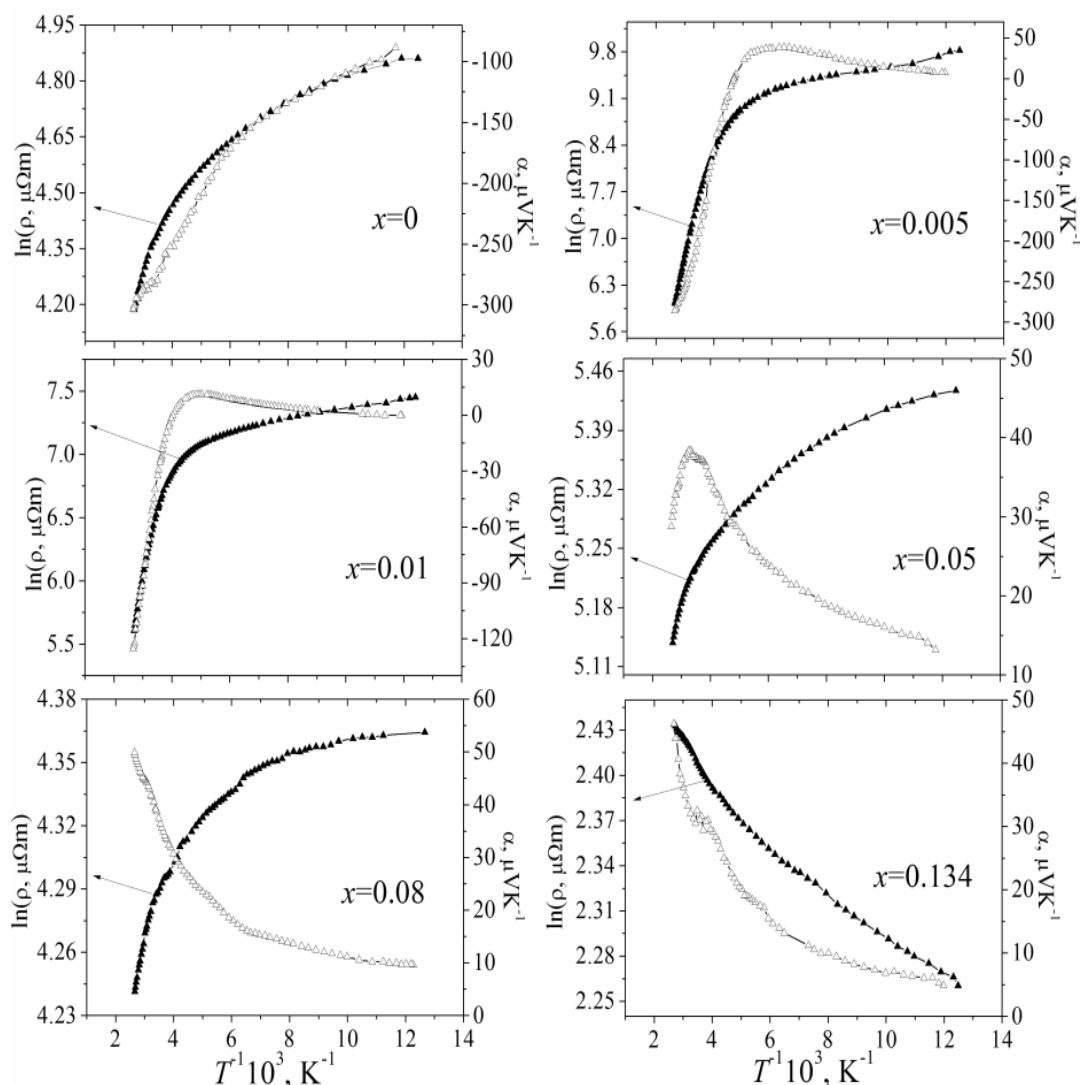


Рис. 1. Температурні залежності питомого електроопору та коефіцієнту термо-ЕРС $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$.

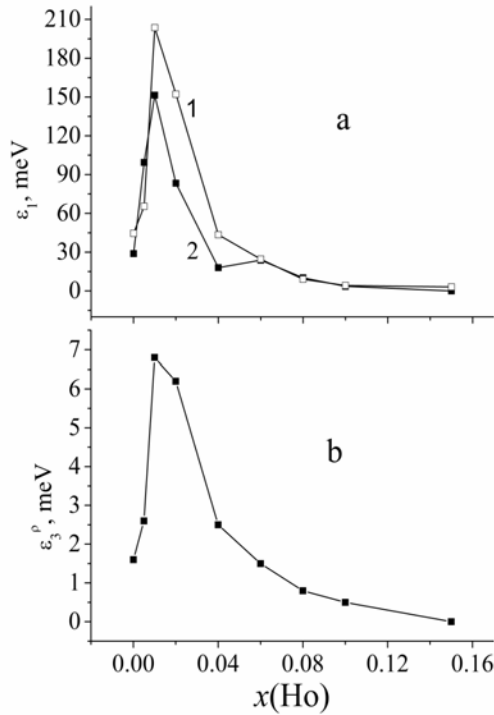


Рис. 2. Зміна значень енергії активації ε_1^α (1) ε_1^ρ (2) (а) та ε_3^ρ (b) $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$.

апроксимовані за допомогою відомого співвідношення [2]

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1^\rho}{k_B T}\right) + \rho_3^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_3^\rho}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму із рівня Фермі на рівень протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність [6]. У свою чергу, температурні залежності коефіцієнту термо-ЕРС $\alpha(1/T)$ можуть бути апроксимовані за допомогою наступної залежності [7]

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left(\frac{\varepsilon_i^\alpha}{k_B T} - \gamma + I \right), \quad (2)$$

де γ – параметр, що залежить від природи розсіювання і у випадку n - $ZrNiSn$ складає 1,04.

Із високо- та низькотемпературних активаційних ділянок залежностей $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ $Zr_{1-x}R_xNiSn$ на основі співвідношень (1) та (2) вираховані значення енергій активації; з високотемпературних ділянок залежностей $\ln\rho(1/T)$ визначені значення енергій активації з рівня Фермі на рівень протікання зони провідності (валентної зони) (ε_1^ρ), а з низькотемпературних – значення енергій активації стрибкової провідності (ε_3^ρ) (рис. 2). З аналогічних активаційних ділянок $\alpha(1/T)$ вираховані значення енергій активації ε_1^α та ε_3^α .

Необхідно відзначити, що особливістю сильнолегованих та компенсованих напівпровідників є різниця у значеннях енергій активації, визначених з температурних залежностей питомого електроопору та коефіцієнту термо-ЕРС [8]. Для традиційних, слаболегованих напівпровідників, значення енергії

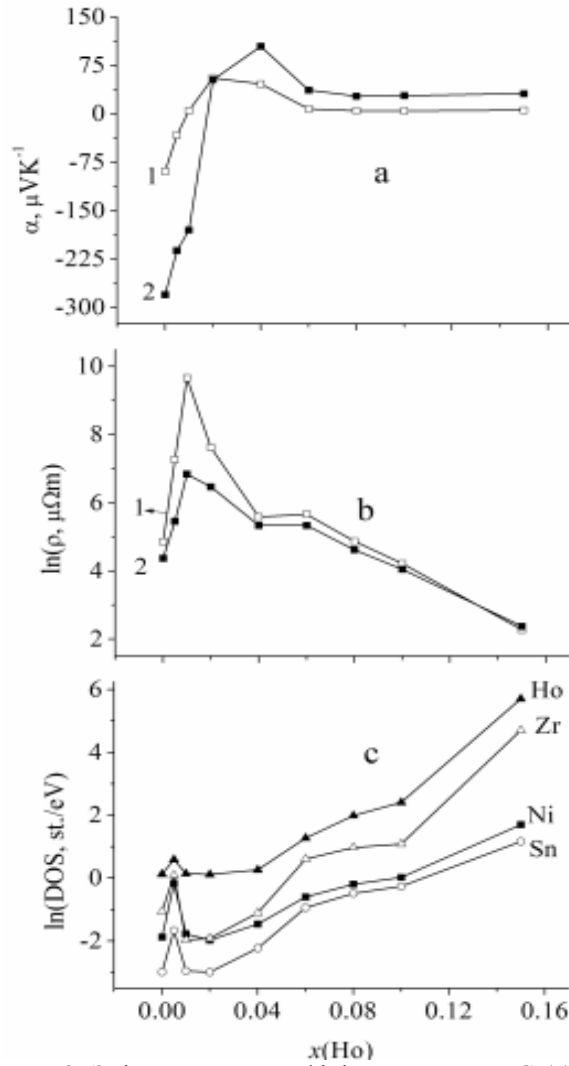


Рис. 3. Зміна значень коефіцієнту термо-ЕРС (а), питомого електроопору (b) та вкладу компонентів в DOS (c) $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$.

активації є інваріантним відносно способу визначення. У той же час, в сильнолегованих та компенсованих напівпровідниках у силу флуктуації значних концентрацій заряджених центрів має місце модуляція зон неперервних енергій [3, 4], а різна фізична природа активаційних процесів породжує різницю у значеннях енергій активації. У роботі [9] на прикладі напівпровідникового твердого розчину $ZrNiSn_{1-x}In_x$, у якому вдалося отримати повністю компенсований зразок з $x = 0,02$, показано, що значення ε_1^ρ дають енергетичний зазор між рівнем Фермі та протікання, а ε_1^α – значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій; значення енергій активації ε_3^ρ та ε_3^α , відповідно, сумірні із ступенем заповненості дрібномасштабної флуктуації та її амплітудою. Окрім того, у повністю компенсованому зразку $ZrNiSn_{0,98}In_{0,02}$, у якого $\varepsilon_1^\rho = \varepsilon_1^\alpha$, а рівень Фермі розміщується по середині забороненої зони [4], вдалося визначити ширину забороненої зони $\varepsilon_g \approx 362$ меВ.

Як можна бачити з рис. 1, коефіцієнт термо-ЕРС n - $ZrNiSn$ має від'ємні значення, а отже електрони є основними носіями електричного струму. Цей

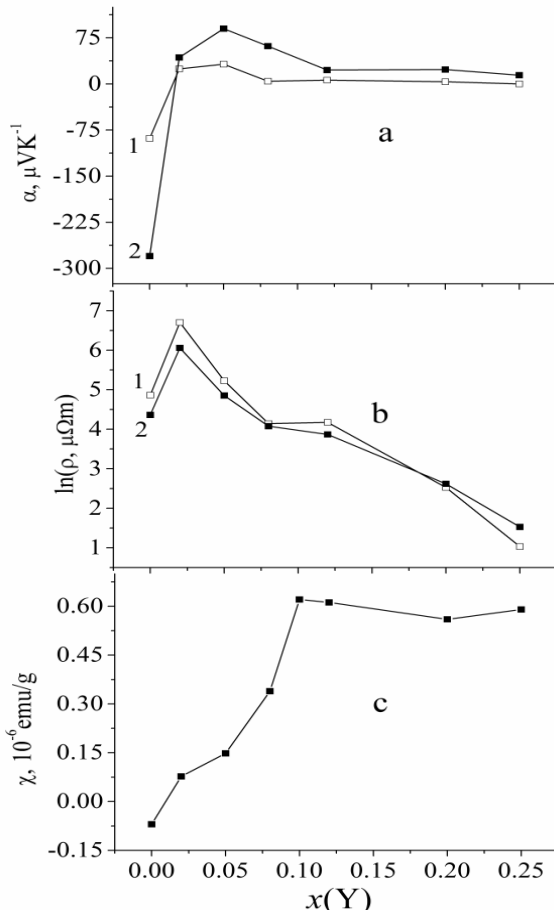


Рис. 4. Зміна значень коефіцієнту термо-ЕРС (а), питомого електроопору (б) та магнітної сприйнятливості (с) $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$.

експериментальний результат співпадає як з результатами інших досліджень, зокрема [10, 11], так і з результатами роботи [1], які передбачають, що власні структурні дефекти напівпровідника мають донорну природу («априорне легування донорними домішками»). У такому разі, донорний рівень розташується біля дна зони провідності, фіксуючи рівень Фермі, значення $\varepsilon_1^p(x=0) = 28,9$ меВ (рис. 2а) показує віддаленість рівня Фермі від рівня протікання зони провідності, а $\varepsilon_1^a(x=0) = 44,6$ меВ – визначає амплітуду модуляції зон неперервних енергій нелегованого $n\text{-ZrNiSn}$.

Уведення в $n\text{-ZrNiSn}$ найменших концентрацій домішки рідкісноземельного металу, який займає кристалографічні позиції атомів Zr, генеруючи дефекти акцепторної природи [1], означає збільшення концентрації вільних дірок у напівпровіднику електронного типу провідності – у провідності одночасно беруть участь вільні електрони та дірки, концентрації яких змінюються. Це призводить до збільшення ступеню компенсації $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$ і, як результат, у відповідності до моделі сильнолегованих та сильнокомпенсованих напівпровідників [3,4], збільшення значень амплітуди модуляції зон неперервних енергій, а рівень Фермі почне дрейфувати у напрямі валентної зони. Доказом саме такого характеру процесів у $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$ є

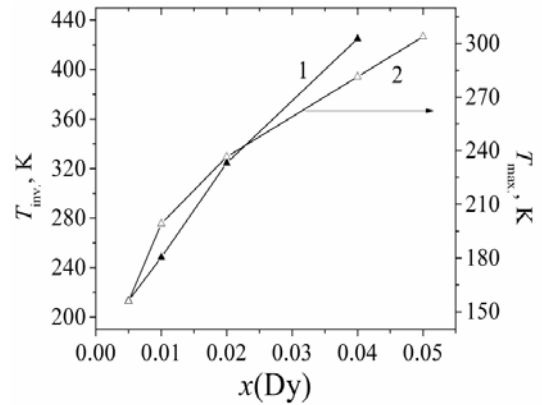


Рис. 5. Зміна значень температури інверсії знаку термо-ЕРС (1) та максимуму залежності $\alpha(1/T)$ (2) $\text{Zr}_{1-x}\text{Dy}_x\text{NiSn}$.

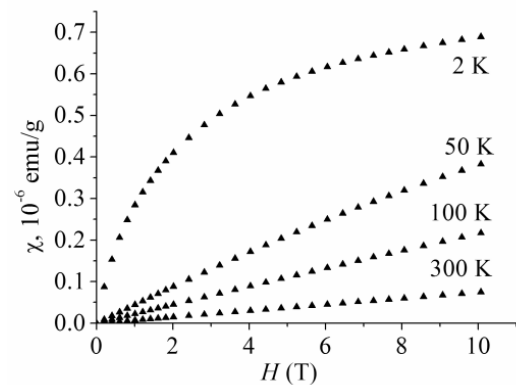


Рис. 6. Польові залежності магнітної сприйнятливості $\text{Zr}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{NiSn}$ при різних температурах.

збільшення значень $\varepsilon_1^a(x)$ у, наприклад, $\text{Zr}_{1-x}\text{Ho}_x\text{NiSn}$ на ділянці $0 < x \leq 0,01$ (рис. 2а), а про дрейф рівня Фермі засвідчує збільшення значень $\varepsilon_1^p(x)$ (рис. 2а).

Максимальні значення енергій активації $\text{Zr}_{0,99}\text{Ho}_{0,01}\text{NiSn}$ $\varepsilon_1^p(x=0,01) = 151,4$ меВ та $\varepsilon_1^a(x=0,01) = 203,4$ меВ відображають розташування рівня Фермі у напівпровіднику, близькому до стану повної компенсації – біля середини забороненої зони [4,9]. У нашому випадку, значення $\varepsilon_1^p(x=0,01)$ та $\varepsilon_1^a(x=0,01)$ є максимальними, однак відрізняються. У даному зразку має місце незначна перекомпенсація акцепторами, на що вказують додатні значення $\alpha(x)$ (рис. 3а). У такому разі, значення $\varepsilon_1^p(x)$ показують віддаленість рівня Фермі від рівня протікання тепер валентної зони. Після перекомпенсації $\text{Zr}_{1-x}\text{Ho}_x\text{NiSn}$, $x > 0,01$, зменшення значень $\varepsilon_1^a(x)$ вказує на зменшення амплітуди модуляції зон неперервних енергій, що є, зокрема, результатом упорядкування кристалічної структури напівпровідника і, як наслідок, зменшення амплітуди флуктуації заряджених домішкових центрів [1].

Різкий спад залежності $\varepsilon_1^p(x)$ в інтервалі $x = 0,01 \div 0,04$, а також монотонне зменшення на ділянці $x = 0,04 \div 0,15$, показує динаміку руху рівня Фермі до рівня протікання валентної зони $\text{Zr}_{1-x}\text{Ho}_x\text{NiSn}$: $\Delta\varepsilon_F/\Delta x = 1,6$ меВ/ат.%. Той факт, що значення $\varepsilon_1^p(x)$ при $x \geq 0,15$ рівні нулю, говорить, що

відбувся перетин рівнів Фермі та протікання валентної зони. При цьому, для цих зразків будуть відсутні активаційні ділянки на залежностях $\ln\rho(1/T)$ (рис. 1). Із рис. 2 випливає також, що має місце кореляція у поведінці залежностей $\varepsilon_1^p(x)$ та $\varepsilon_1^a(x)$ $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$, а також ступенем заповнення потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації.

Збільшення ступеню компенсації $Zr_{1-x}R_xNiSn$ (збільшення концентрації дірок у напівпровіднику *n*-типу) супроводжується стрімким зменшенням значень коефіцієнту термо-ЕРС з подальшою зміною його знаку (рис. 3а, 4а). Це і є незаперечним експериментальним фактом участі у провідності $Zr_{1-x}R_xNiSn$ у певних концентраційному та температурному діапазонах кількох типів носіїв струму, зокрема: вільних електронів, активованих з домішкового донорного рівня у зону провідності, та вільних дірок, генерованих введенням атомів рідкісноземельних металів та активованих у валентну зону.

Оскільки за тип носіїв електричного струму «відповідає» коефіцієнт термо-ЕРС, то участь у провідності двох типів вільних носіїв струму породить екстремум на залежності $\alpha(1/T)$, як точку рівного парціального вкладу у електропровідність $Zr_{1-x}R_xNiSn$ вільних електронів та дірок. Як видно з рис. 1, зміна значень температурних залежностей коефіцієнта термо-ЕРС $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$ характеризується появою такого екстремума, який зсувається в область вищих температур при збільшенні концентрації акцепторної домішки. Так, наприклад, у зразках серії $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$ такий екстремум з'являється при найменш досяжних в експерименті концентраціях акцепторної домішки Dy , $x = 0,005$ (рис. 5) і виходить за межі досліджуваного температурного інтервалу при $x \geq 0,06$.

Доказом одночасної участі в електропровідності вільних електронів та дірок є також факт інверсії знаку коефіцієнта термо-ЕРС $Zr_{1-x}R_xNiSn$ при різних температурах, значення яких зростають із збільшенням концентрації акцепторної домішки.

На рис. 5, як приклад, наведена залежність температури інверсії знаку коефіцієнту термо-ЕРС від складу $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$; чим більшою є концентрація акцепторних домішок, тим до вищих температур потрібно нагріти напівпровідник, щоб у зоні провідності з'явилася така кількість електронів, концентрація яких буде співпадати з концентрацією вільних дірок. У зразках, наприклад, $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$ при $x > 0,04$ у досліджуваному температурному інтервалі концентрація дірок завжди буде перевищувати концентрацію електронів.

Факт появи у інтерметалічному напівпровіднику *n*- $ZrNiSn$ вільних дірок, вклад яких зростає із збільшенням концентрації атомів рідкісноземельних металів, а також збільшенням температури, засвідчують концентраційні залежності питомого електроопору та коефіцієнту термо-ЕРС. На рис. 3 та 4, як приклад, наведені, зокрема, залежності $\alpha(x)$ та $\rho(x)$ для $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$ та $Zr_{1-x}Y_xNiSn$, відповідно.

Можемо бачити, наприклад, при $T = 80$ К у $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$ та $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ значення $\rho(x)$ збільшується від $\rho_{x=0} = 1,3 \cdot 10^2$ мкОм·м до $\rho_{x=0,005} = 1,4 \cdot 10^3$ мкОм·м та $\rho_{x=0,02} = 8,1 \cdot 10^2$ мкОм·м, відповідно. Така поведінка $\rho(x)$ є зрозумілою і пов'язана із зменшенням густини станів на рівні Фермі при збільшенні ступеню компенсації напівпровідника електронного типу провідності шляхом введення акцепторної домішки. На цих же концентраційних ділянках у $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$ та $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ значення $\alpha(x)$ є ще від'ємними, що засвідчує електронний тип провідності напівпровідника, а зменшення значень $\alpha(x)$ показує зменшення вкладу електронів у провідність $Zr_{1-x}R_xNiSn$. Максимум на залежності $\rho(x)$ відповідає стану, близькому до повної компенсації напівпровідника – концентрації дефектів донорної та акцепторної природи майже урівноважені, а значення $\alpha(x)$ близькі до нуля; в електропровідності $Zr_{1-x}R_xNiSn$ одночасно беруть участь вільні електрони та дірки, а також стрибки носіїв по локалізованих станах. Зменшення значень $\rho(x)$ $Zr_{1-x}R_xNiSn$ при $x \geq 0,02$ ми пов'язуємо із перетином рівнем Фермі середини забороненої зони, дрейфом у напрямі валентної зони та збільшенням концентрації вільних дірок шляхом їх термічного закиду, про що свідчить додатній знак коефіцієнта термо-ЕРС. Практична незмінність значень $\alpha(x)$ у $Zr_{1-x}R_xNiSn$, $x \geq 0,12 \div 0,15$, вказує на перетин рівнів Фермі та рівня протікання валентної зони – реалізується перехід електропровідності діелектрик-метал.

Для розуміння динаміки парціального вкладу компонентів $Zr_{1-x}R_xNiSn$ на зміну густини станів на рівні Фермі на рис. 3с наведені результати таких розрахунків на прикладі $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$, які повністю узгоджуються з результатами експерименту. Можемо бачити, що мінімум на залежності DOS(x) відповідає станам найбільшої компенсації напівпровідника: значення електроопору є найбільшими, а коефіцієнту термо-ЕРС – близькими до нуля. Мінімальними є значення DOS практично всіх компонентів $Zr_{1-x}R_xNiSn$, а найбільші зміни мають місце для атомів Ni та Zr; атоми Ni витісняються з $\sim 1\%$ кристалографічних позицій атомів Zr, які вони займали [1], а також заміщаються атоми Zr атомами Ho. Зрозумілим є найбільший вклад у DOS $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$, $x \geq 0,04$, атомів Ho, оскільки їх концентрація лише зростає, а $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$ вже є напівпровідником діркового типу провідності.

На останок, на прикладі немагнітної домішки Y та магнітної – Ho, наведемо результати температурних та польових залежностей магнітної сприйнятливості $Zr_{1-x}R_xNiSn$, які завершать тему дослідження локальної аморфізації структури сильнолегованого та компенсованого *n*- $ZrNiSn$, яка детермінує всі його фізичні властивості. Відомо, що *n*- $ZrNiSn$ є слабким діамагнетиком, а $\chi = -0,07 \cdot 10^{-6}$ см³/г [5]. Уведення найменших концентрацій домішок рідкісноземельних металів змінює магнітний стан речовини – $Zr_{1-x}R_xNiSn$ стає парамагнетиком Паулі. І якщо подальше легування *n*- $ZrNiSn$ атомами Y залишає $Zr_{1-x}Y_xNiSn$

парамагнетиком Паулі, то $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$ перетворюється у парамагнетик Кюрі-Вейса. У такому разі, залежність $\chi(x)$ $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ відображає зміну густини станів на рівні Фермі, що є характерною особливістю парамагнетика Паулі. Ріст залежності $\chi(x)$ на ділянці $0 \leq x \leq 0,02$ (рис. 4с) ми не можемо пов'язати із ростом густини станів, оскільки саме у цьому діапазоні концентрацій $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ відбувається зміна магнітного стану речовини – від діамагнітного до парамагнітного. Однак, ріст залежності $\chi(x)$ на ділянці $0,02 < x \leq 0,12$ пов'язаний саме із збільшенням густини станів на рівні Фермі, про що свідчить також стрімке зменшення значень питомого електроопору через збільшення концентрації вільних дірок, які тепер визначають провідність напівпровідника. Вихід $\chi(x)$ $Zr_{1-x}Y_xNiSn$, $x \geq 0,12$, на квазінасичення пов'язаний із перетином рівнів Фермі та протікання валентної зони.

Із температурних залежностей магнітної сприйнятливості $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$, коли напівпровідник є парамагнетиком Кюрі-Вейса, вираховані значення ефективного магнітного моменту на атом рідкісноземельного металу, значення яких відповідають атомам Ho^{3+} : $\mu_{ef./Ho} \approx 10,6(5) \mu_B$. Такий результат, окрім іншого, засвідчує відповідність складу шихти компонентів та твердого розчину $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$. Надзвичайно цікавим видається наступний результат. Виявилось, що в зразках $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$ значення магнітної сприйнятливості залежать від напруженості магнітного поля (H), а самі залежності $\chi(H)$ є різними при різних температурах, що проявляється різним кутом їх нахилу (рис. 6).

Класичний парамагнітний стан речовини є результатом двох протилежних факторів: прикладеного магнітного поля, яке орієнтує магнітні моменти у напрямі поля, та теплових коливань, які руйнують таку орієнтацію. У цьому випадку значення магнітної сприйнятливості не залежать від напруженості магнітного поля при довільних температурах, а залежності $\chi(H)$ повинні бути паралельними. Той факт, що в $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$, $x = 0,1$, залежності $\chi(H)$ не розташовані паралельно (рис. 6) вказує на “замороженість” магнітних моментів Ho у матриці $n-ZrNiSn$, що є властивим спіновим стеклам

(spin glass). З даного експериментального факту напрашується висновок, що атоми Ho хаотично розташовані у кристалічній структурі інтерметалічного напівпровідника в позиціях атомів Zr. Даний висновок є додатковим свідченням локальної аморфізації кристалічної структури сильнолегованого напівпровідника $n-ZrNiSn$.

Висновки

Таким чином, результати електрокінетичних та магнітних досліджень легування $n-ZrNiSn$ атомами рідкісноземельних металів, зокрема, R = Y, Dy, Ho, Er узгоджуються із результатами структурних досліджень, розрахунку розподілу електронної густини та зонної структури напівпровідника. Легування $n-ZrNiSn$ домішкою R дозволяє прогнозувати та отримувати термоелектричні та термометричні матеріали із заданими властивостями.

Робота виконана в рамках грантів Національної академії наук України (№ 0106U000594) та Міністерства освіти і науки України (№ 0109U002069, № 0109U001151).

Ромака В.А. – доктор технічних наук, професор;

Гладишевський Р.Є. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії;

Фрушарт Д. – доктор фізики, професор;

Гізноюк Д. – доктор фізики, професор;

Ромака В.В. – аспірант;

Горинь А.М. – кандидат хімічних наук, науковий співробітник;

Кужель Б.С. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник.

- [1] В.В. Ромака, Р.Є. Гладишевський, Л.П. Ромака, Е.К. Нілі, Р.В. Крайовський³, Ю.К. Гореленко. Особливості інтерметалічного напівпровідника $n-ZrNiSn$. I. Критерій розчинності атомів рідкісноземельних металів в $n-ZrNiSn$ // *Фіз. і хім. тв. тіла.*, **10**(2), сс. 360-366 (2009).
- [2] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М., 416 с. (1979).
- [3] Б.И.Шкловский, А.Л. Эфрос. Переход от металлической проводимости к активационной в компенсированных полупроводниках // *ЖЭТФ*, **61**(2), сс. 816-825 (1971).
- [4] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Полностью компенсированный кристаллический полупроводник как модель аморфного полупроводника // *ЖЭТФ*, **62**(3), сс. 1156-1165 (1972).
- [5] В.А. Ромака, D. Fruchart, В.В. Ромака, Е.К. Нілі, Ю.В. Стадник, Ю.К. Гореленко, Л.Г. Аксельруд. Особенности структурных, электрокинетических и магнитных свойств сильно легированного полупроводника $ZrNiSn$. Акцепторная примесь Dy // *ФТП*, **43**(1), сс. 11-17 (2009).
- [6] Б.И. Шкловский. Прыжковая проводимость сильно легированных полупроводников // *ФТП*, **7**(1) сс. 112-118 (1973).
- [7] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М. 368 с. (1982).

- [8] H. Overhof, W. Beyer. A model for the electronic transport in hydrogenated amorphous silicon // *Philosophical Magazine B*, 43(3), pp. 433-450 (1981).
- [9] В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, В.В. Ромака, Д. Фрушарт, Ю.К. Гореленко, В.Ф. Чекурин, А.М. Горынь. Особенности проводимости сильно легированного акцепторной примесью In интерметаллического полупроводника $n\text{-ZrNiSn}$ // *ФТП*, 41(9), сс. 1059-1065 (2007).
- [10] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G.P. Meisner. Transport Properties of pure and doped MNiSn ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$) // *Phys. Rev. B.*, 59(13), pp. 8615-8621 (1999).
- [11] Y. Kawaharada, K. Kurosaki, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka. Thermophysical properties of $\text{NiZrSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ half-Heusler compounds // *Journ. Alloys and Comp.*, 381, pp. 9-11 (2004).

V.A. Romaka^{1,2}, R.E. Gladyshevskii³, D. Fruchart⁴, V.V. Romaka³, D. Gignoux⁴,
A.M. Goryn³, B.S. Kuzhel³

Features of $n\text{-ZrNiSn}$ Intermetallic Semiconductor. II. Electrotransport and Magnetic Investigated

¹Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics, Nat. Acad. Sci. of Ukraine, 3b Naukova Str., Lviv 79060, Ukraine;

²National University "Lvivska Politechnika", 12 Bandera Str., Lviv 79013, Ukraine;

³Ivan Franko Lviv National University, 6, Kyryl and Mefodii Str., Lviv 79005, Ukraine;

⁴Laboratoire de Neel, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9.

Electrotransport and magnetic characteristics of the $n\text{-ZrNiSn}$ intermetallic semiconductor, heavy doped with the is rare earth metal ($\text{R} = \text{Y, Dy, Ho, Er}$) (from $N_A^{\text{R}} \approx 9,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0,005$) \div $9,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0,5$)), were investigated in the $T = 1,5 \div 400 \text{ K}$, $H \leq 15 \text{ T}$. The got experimental results comport with the conclusions of calculations of crystal and electronic structures of the $n\text{-ZrNiSn}$ about donor-type nature of structural defects of the undoped semiconductor, and also about acceptor-type nature of defects in $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$, formed the atoms of R. The of dependence between the impurity concentration, amplitude of and large-scale fluctuation, and also between and level of occupation the potential well of the low-scale fluctuation (i.e. fine structure) by the charge carriers was determined. The of data analysis was carried out within the framework of the heavy doped and compensated semiconductor of the of Shklovskiy-Efros of model.

Key words: semiconductor, acceptor impurity.