

О.І. Бодак<sup>2</sup>, В.А. Ромака<sup>1</sup>, Ю.В. Стадник<sup>2</sup>, Л.П. Ромака<sup>2</sup>,  
Ю.К. Гореленко<sup>2</sup>, В.Ф. Чекурін<sup>1</sup>

## Перехід провідності метал-діелектрик, викликаний зміною складу твердого розчину $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$

<sup>1</sup>Інститут прикладних проблем математики та механіки імені Я. Підстригача НАН України, вул. Наукова, 3-б, 79053, Львів, Україна, тел. (032)-65-19-23; E-mail: [romaka@lviv.net](mailto:romaka@lviv.net)

<sup>2</sup>Львівський національний університет імені І.Франка, вул.Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна, тел. (032)-296-45-03; E-mail: [stadnyk\\_yuriy@franko.lviv.ua](mailto:stadnyk_yuriy@franko.lviv.ua)

Вперше експериментально виявлено осциляції магнітної сприйнятливості поблизу переходу провідності метал-діелектрик при зміні складу твердого розчину  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ , який ми пов'язуємо з переходом Андерсона. Осциляції є проявом кулонівської щільності домішкової зони при зміні ступеню легування та компенсації напівпровідника. Запропоновано модель перебудови домішкової зони  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  при легуванні напівпровідника акцепторними домішками.

**Ключові слова:** напівпровідник, електропровідність, коефіцієнт Зеебека, акцептор, домішка.

Стаття постуила до редакції 22.09.2004; прийнята до друку 24.11.2004.

### Вступ

Інтерметалічні сполуки структурного типу  $MgAgAs$  є одними з найбільш перспективних та досліджуваних термоелектричних матеріалів. Завдяки їх фізичним властивостям, дешевизні вихідних компонентів і простоті синтезу дані сполуки були вперше запропоновані в якості активних елементів термоелектричних генераторів [1-6]. Аналіз численних експериментальних та теоретичних досліджень вказаних сполук та твердих розчинів заміщення на їх основі дозволив віднести їх до сильнолегованих та компенсованих напівпровідників [7].

Перші експериментальні дослідження, проведені нами спільно з групою професора Брандта Н.Б. (МДУ), по вивченню структурних, електричних, оптичних, гальваномагнітних властивостей та питомої теплоємності сполук  $RNiSn$  ( $R = Ti, Zr, Hf$ ) зафіксували появу нового класу вузькозонних напівпровідникових матеріалів з шириною забороненої зони  $E_g \sim 0,3 \div 0,9$  еВ [6-8].

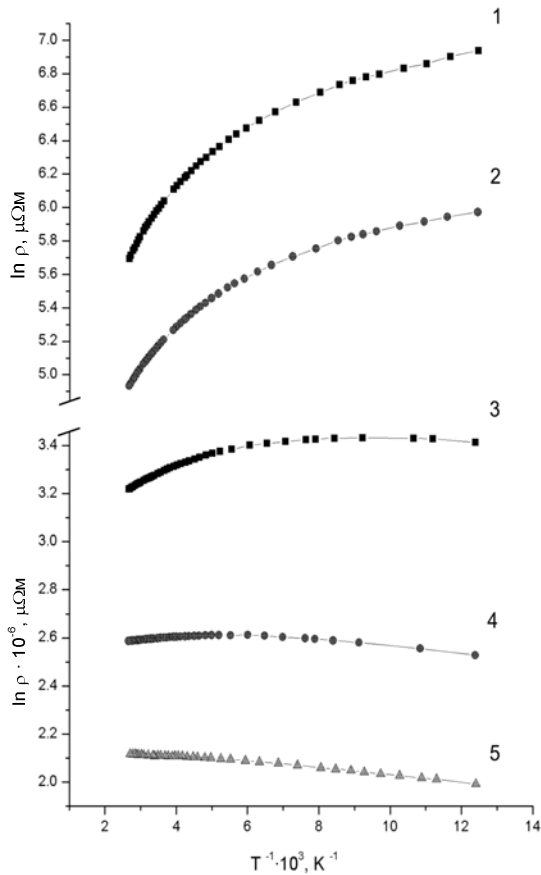
В даному контексті логічним виглядає дослідження впливу легування на кінетичні характеристики  $RNiSn$  ( $R = Ti, Zr, Hf$ ) акцепторними та донорними домішками різних концентрацій та різними способами. Запропонована робота є першою в ряді вивчення впливу акцепторних домішок. Вивчалася поведінка електропровідності, коефіцієнту Зеебека та магнітної сприйнятливості  $n-ZrNiSn$  при легуванні акцепторними домішками різних концентрацій ( $N_A$ )

шляхом заміни  $Zr$  ( $4d^25s^2$ ) на  $Sc$  ( $3d^14s^2$ ) в кристалічній структурі сполуки  $ZrNiSn$  і створенню твердого розчину заміщення  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ . При цьому концентрація акцепторів змінювалася від  $N_A = 3,5 \cdot 10^{20}$   $cm^{-3}$  ( $x = 0,02$ ) до  $N_A = 5,3 \cdot 10^{21}$   $cm^{-3}$  ( $x = 0,3$ ). Методики отримання зразків, їх обробки та ідентифікації за допомогою рентгенівського фазового аналізу, а також вимірювання питомого електроопору ( $\rho$ ), магнітної сприйнятливості ( $\chi$ ) (метод Фарадея) та коефіцієнту Зеебека ( $S$ ) по відношенню до міді в температурному інтервалі  $80 \div 380$  К представлені в [11].

### I. Результати експерименту та їх обговорення

Рентгенівський фазовий аналіз підтвердив, що всі досліджувані зразки  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  з  $x = 0,02 \div 0,3$  є однофазні і кристалізуються в структурному типі  $MgAgAs$  (просторова група  $F\bar{4}3m$ ). Розрахунки кристалічної структури для фаз  $Zr_{0,98}Sc_{0,02}NiSn$  і  $Zr_{0,92}Sc_{0,08}NiSn$  показали, що розподіл атомів в досліджених зразках відповідає структурному типу  $MgAgAs$ , в якому положення  $4(d)^{3/4}3/4$  є статистично зайняті атомами ( $Zr+Sc$ ).

На рис. 1 представлено експериментальні результати температурних залежностей питомого електроопору для зразків різних складів твердого розчину  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ . Залежності  $\ln \rho(1/T)$  для  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$   $x \leq 0,15$  є типовими для напівпровідни-



**Рис. 1.** Температурні залежності питомого електроопору  $\rho$  твердого розчину  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  для різних значень  $x$ :  
 1 – 0,02; 2 – 0,05; 3 – 0,15; 4 – 0,20;  
 5 – 0,30.

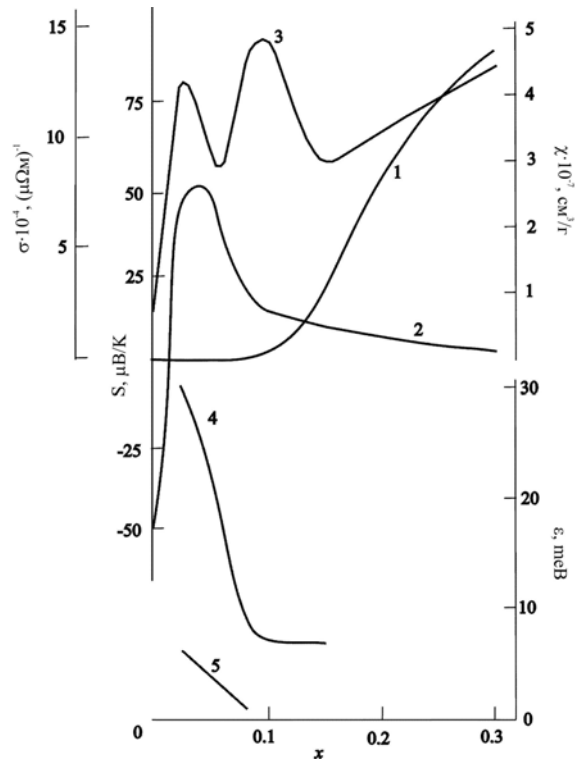
ків і в них можна виділити дві активаційні ділянки – низько- та високотемпературну. При значеннях  $x > 0,15$  активаційні ділянки зникають і залежності  $\ln \rho(1/T)$  набувають типово металічного характеру.

Поведінка коефіцієнту Зеебека  $S(T)$  відрізняється більш принципово. В досліджуваному інтервалі температур для  $x = 0$  коефіцієнт Зеебека має від’ємні значення, що вказує на електронний тип провідності. У випадку  $0 < x < 0,4$  додатні значення коефіцієнту Зеебека свідчать про переважаючу роль діркового типу провідності.

Крім того, коефіцієнт Зеебека змінюється з температурою квазілінійно. В [9] спостерігали подібний характер залежності  $S(T)$  в  $n$ - $ZrNiSn$  в інтервалі  $1.8 \div 80$  К, де провідність  $\sigma \sim T^{-1/4}$  (стрибова провідність зі змінною довжиною стрибка).

Легування  $n$ - $ZrNiSn$  акцепторними домішками з концентраціями, що перевищують концентрацію донорної домішки (при умові іонізації акцепторів та донорів), мало би привести до перекомпенсації напівпровідника з  $n$ - на  $p$ -тип провідності. У випадку, якщо глибина залягання акцепторної зони по відношенню до верхнього краю валентної зони співмірна з  $k_B T$ , слід очікувати при певних умовах появи вільних дірок валентної зони.

Зміна знаку  $S(x)$  напівпровідникового твердого розчину  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  від  $n$ - ( $x < 0,01$ ) до  $p$ -типу ( $x > 0,01$ ), а також різке збільшення провідності  $\sigma$  ( $x > 0,1$ ), ми пов’язуємо з появою та зростаючим вкладом в провідність напівпровідника вільних дірок (рис. 2). Вивчення механізмів розсіяння носіїв струму, виконане для випадку параболічної однодолинної моделі, на прикладі  $ZrNiSn$  показали, що в області температур, нижчих температури Дебая, коефіцієнт Зеебека та рівень Фермі  $E_F$  пов’язані наступним чином:  $S \sim k_B T / E_F$  [10]. Даний висновок збігається з отриманими нами експериментальними результатами, які свідчать, що заміна  $Zr$  на  $Sc$  в напівпровідниковому твердому розчині  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  призводить до появи та збільшення концентрації вільних дірок.



**Рис. 2.** Залежності провідності  $\sigma$  (1), коефіцієнту Зеебека  $S$  (2), магнітної сприйнятливості  $\chi$  (3) та енергій активації  $\varepsilon_1$  (4) і  $\varepsilon_2$  (5) від складу твердого розчину  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  при 80 К.

Дослідження температурних залежностей магнітної сприйнятливості для зразків твердого розчину  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  різного складу не тільки підтвердили участь вільних дірок в провідності при  $x \geq 0,15$ , але виявили осцилюючу поведінку  $\chi(x)$  для складів  $x < 0,15$  (досліджувані зразки є парамагнетиками Паулі).

Осцилюючий характер  $\chi(x)$  в області концентрацій  $x \leq 0,15$  (рис. 2) відображає динаміку зміни густини станів на рівні Фермі. Це повинно бути пов’язане з процесами перебудови домішкової акцепторної зони напівпровідника в результаті зміни як ступеня компенсації, так і розмірів зони та її положення по відношенню до вершин зон неперервних енергій (ми також спостерігали осцилюючу поведінку

ку  $\chi(x)$  в області проміжних концентрацій в напівпровідниковому твердому розчині  $Ti_{1-x}Sc_xNiSn$ .

Різке збільшення  $\chi(x)$  при зміні складу  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  від  $x = 0$  до  $x = 0,02$  є зрозумілим і пов'язане зі збільшенням густини станів на рівні Фермі, зафіксованого акцепторною зоною, бо рівень легування напівпровідника акцепторними домішками є достатнім ( $N_A = 3,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) для перекомпенсації напівпровідника з n- на р-тип провідності.

З активаційних участків залежностей  $\ln \rho(1/T)$ , нами отримано значення енергій, які ми пов'язуємо з активацією дірок в нелокалізовані стани валентної зони ( $\epsilon_1$ ) та  $\epsilon_2$  – активація на край рухливості  $E_V$  валентної зони (стрибками між станами по різні сторони від рівня Фермі, розташованого на мінімумі густини станів – в кулонівській щілині, що розділяє зайняті та вільні стани домішкової зони).

Як впливає з рис. 2, для  $x > 0,08$  енергія активації  $\epsilon_2$  зникає. Область спаду  $\epsilon_2(x)$  припадає на перший мінімум осциляції  $\chi(x)$ . Зменшення  $\epsilon_2(x)$  ми пов'язуємо з рухом рівня Фермі від вершини домішкової акцепторної зони в бік валентної зони (випадок сильної компенсації напівпровідника р-типу) аж до її низу (випадок слабкої компенсації) при збільшенні концентрації акцепторної домішки. Можемо припустити, що в цій області концентрацій кулонівська щілина зникає через заповнення всіх станів домішкової зони, а рівень Фермі розташовується на дні домішкової зони (в мінімумі густини станів).

Енергія активації  $\epsilon_1$  з ростом  $x$  лінійно зменшується від  $x = 0,02$  до  $x = 0,08$ . Зменшення  $\epsilon_1(x)$  в цій

раційному інтервалі акцепторна зона перекривається з краєм рухливості валентної зони, а рівень Фермі фіксується краєм рухливості  $E_V$  на мінімумі густини станів ( $E_F$  розділяє зайняті стани акцепторної зони та вільні стани валентної зони).

Накінець, при складах твердого розчину  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$   $x > 0,15$ , коли активація  $\epsilon_1$  не спостерігається, ріст залежності  $\chi(x)$  пов'язаний з появою та збільшенням концентрації вільних дірок та ростом густини станів на рівні Фермі у валентній зоні (нижче  $E_V$ ). Провідність напівпровідника р- $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  має металічний характер.

Виходячи з наведеного вище, ми пропонуємо модель перебудови домішкової зони напівпровідникового твердого розчину  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  при легуванні акцепторними домішками різних концентрацій (рис. 3).

Відомо, якщо край рухливості  $E_V$  розташований нижче рівня Фермі  $E_F$ , то перехід Андерсона настає тоді, коли склад твердого розчину змінюється таким чином, що  $E_V - E_F = \Delta E$  змінює знак [12].

Співставлення результатів, представлених в даній роботі, з результатами [8-10], дозволяє зробити три важливих висновки:

- а) при низьких температурах  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  ( $x = 0$ ) є компенсованим напівпровідником, провідність носить стрибковий характер зі змінною довжиною стрибка, рівень Фермі  $E_F$  фіксується акцепторною зоною, розташованою в забороненій зоні напівпровідника (вище вершини валентної зони), а  $E_V - E_F < 0$ ;
- б) при низьких температурах провідність напівпрові-

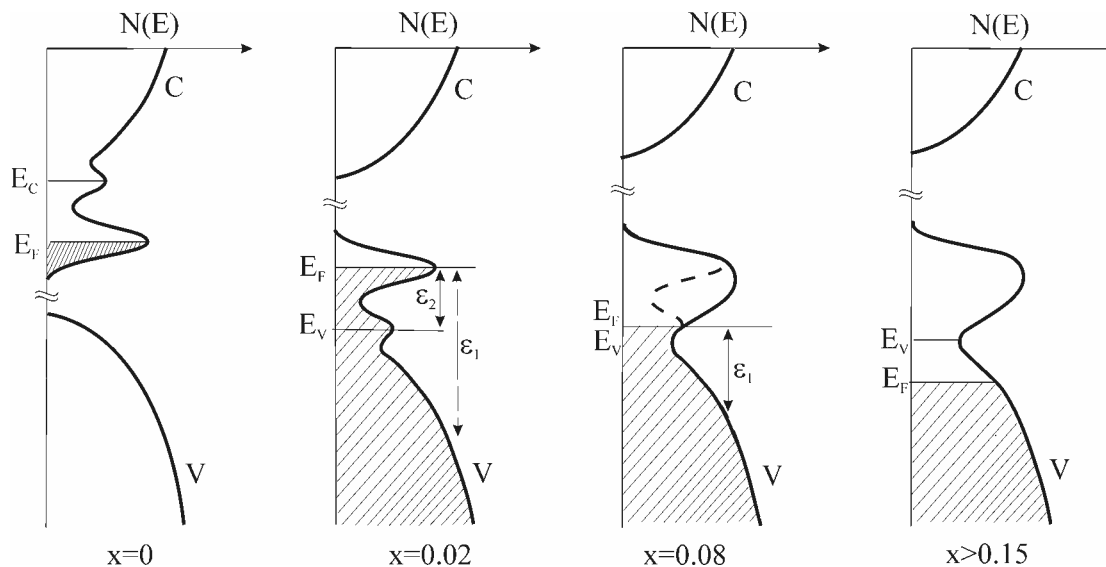


Рис. 3. Модель перебудови структури домішкової зони напівпровідника  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  при легуванні акцепторними домішками.

області концентрацій має ту ж природу, що і зменшення  $\epsilon_2(x)$  і пов'язане з рухом рівня Фермі в бік валентної зони при збільшенні  $N_A$ .

Енергія активації  $\epsilon_1$  практично не змінюється в області концентрацій, де  $\chi(x)$  спадає до свого другого мінімуму. Можна припустити, що в цьому концент-

дника  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  в інтервалі концентрацій  $0,01 < x < 0,2$  носить активаційний характер;

в) провідність  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  при  $x > 0,15$  визначається вільними дірками валентної зони, має металічний характер,  $E_F$  знаходиться у валентній зоні і  $E_V - E_F > 0$ .

Таким чином, спостережувані осциляції магнітної сприйнятливості поблизу переходу провідності метал-діелектрик, який ми пов'язуємо з переходом Андерсона, є проявом кулонівської щільності домішкової зони легованого та компенсованого напівпровідника при проходженні рівня Фермі через домішкову зону в результаті зміни концентрації домішок та ступеня компенсації при зміні складу твердого розчину  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ . Запропонована модель перебудови домішкової зони адекватно пояснює механізми провідності легованого та компенсованого напівпровідника.

Робота виконана в рамках грантів НАН України (№ 0102U000454) та Міністерства освіти та науки України (№ 0103U001887).

**Бодак О.І.** – докт. хім. наук, проф., завідувач кафедри неорганічної хімії;

**Ромака В.А.** – канд. фіз.-мат. наук, ст.н.с. відділу математичних проблем механіки неоднорідних тіл;

**Стадник Ю.В.** – канд. хім. наук, ст.н.с. кафедри неорганічної хімії;

**Ромака Л.П.** – канд. хім. наук, ст.н.с. кафедри неорганічної хімії;

**Гореленко Ю.К.** – ст.н.с. кафедри неорганічної хімії;

**Чекурін В.Ф.** – докт. фіз.-мат. наук, проф., завідувач відділу математичних проблем механіки неоднорідних тіл.

- [1] R.V. Skolozdra. New Intermetallic compounds perspective in thermoelectricity // *J. of Thermoelectricity*, №2, pp.55-77 (1997).
- [2] Yu.V. Stadnyk, Yu.K. Gorelenko, O.I. Bodak, R.V. Skolozdra, Patent of the USSR No 1492750 (1987).
- [3] Yu.V. Stadnyk, Yu.K. Gorelenko, L.P. Romaka, R.V. Skolozdra., Patent of the Ukraine No 17952 A(1997).
- [4] H. Hohl, A. P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Buchert. Efficient dopants for ZrNiSn-based Thermoelectric materials // *J. Phys. B – Condensed Matter*, **11**, pp.1697-1709 (1999).
- [5] S. Bhattacharya, A.L. Pope, R.T.Littleton IV, T.M. Tritt, V. Ponnambalam, Y. Xia, S.J. Poon. Effect of Sb doping on the thermoelectric properties of Ti-based half-Heusler compounds,  $TiNiSn_{1-x}Sb_x$  // *Applied Physics letters*, **77**(16), pp. 2476-2478 (2000).
- [6] S. Ogut, K.M. Rabe. Band gap and stability in the ternary intermetallic compounds  $NiSnM$  ( $M = Ti, Zr, Hf$ ): A first-principles study // *Physical Review B* **51**(16), pp.10443-10453 (1995).
- [7] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М. 416 с. (1979).
- [8] Ф.Г. Алиев, Н.Б. Брандт, В.В. Козырьков, В.В. Мошchalkov, Р.В. Сколоздра, Ю.В. Стадник. Диэлектризация вакансионных интерметаллических систем  $RNiSn$  ( $R = Zr, Hf, Ti$ ) // *Письма в ЖЭТФ*, **45**(11), с. 535-537 (1987).
- [9] Ф.Г. Алиев, А.И. Белогорохов, Н.Б. Брандт, В.В. Козырьков, Р.В. Сколоздра, Ю.В. Стадник. Оптические свойства вакансионных подрешеток  $MNiSn$  ( $M = Ti, Zr, Hf$ ) // *Письма в ЖЭТФ*, **47**(3), с. 535-537 (1987).
- [10] F.G. Aliev, V.V. Kozyrkov, V.V. Moshchalkov, R.V. Skolozdra, K. Durczewski. Narrow band in the intermetallic compounds  $MNiSn$  ( $M = Ti, Zr, Hf$ ) // *Z. Phys. B Condensed Matter*, **80**, pp. 353-357 (1990).
- [11] A. Horyn, O. Bodak, L. Romaka, Yu. Gorelenko, A. Tkachuk, V. Davydov, Yu. Stadnyk. Crystal structure and physical properties of  $(Ti,Sc)NiSn$  and  $(Zr,Sc)NiSn$  solid solutions // *J. of Alloys and Compounds*. **363**, pp. 10-14 (2004).
- [12] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М., 368 с. (переклад з англійської: N.F. Mott, E.A. Davis. *Electron processes in non-crystalline materials* (Oxford, Clarendon Press, 1979)) (1982).

O.I. Bodak<sup>2</sup>, V.A. Romaka<sup>1</sup>, Yu.V. Stadnyk<sup>2</sup>, L.P. Romaka<sup>2</sup>,  
Yu.K. Gorelenko<sup>2</sup>, V.F. Chekurin<sup>1</sup>

## Conductivity transition of metal-insulator induced by change in $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ solid solution composition

<sup>1</sup>*Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics Academi of Sciences of Ukraine, Naukova Str. 3-b, 79053, Lviv, Ukraine; ph. (0322)-63-71-11; E-mail: [romaka@lviv.net](mailto:romaka@lviv.net)*

<sup>2</sup>*Ivan Franko Lviv National University, Kyryl and Mephodiy Str. 6, 79005 Lviv; ph. (032)-296-45-03; E-mail: [stadnyk\\_yuriv@franko.lviv.ua](mailto:stadnyk_yuriv@franko.lviv.ua)*

Magnetic susceptibility oscillations around the transition of conductivity metal-insulator during the change in  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  solid solution composition were experimentally observed first. This transition we account for Anderson transition. These observed oscillations indicate the existence of Coulomb gap in impurity band of semiconductor during the change of doping level and compensation. A scheme of band structure transition for  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  solid solution resulted by doping of acceptor impurities was proposed.