

ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕХОДУ ПРОВІДНОСТІ МЕТАЛ–ДИЕЛЕКТРИК ПРИ ЗМІНІ СКЛАДУ НАДПРОВІДНИКОВОГО ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$. I. АКЦЕПТОРНІ ДОМІШКИ

О. І. Бодак¹, В. А. Ромака^{2,3}, Ю. В. Стадник¹, М. Г. Шеляпіна⁴, Д. Фрушарт⁵,
Л. П. Ромака¹, В. Ф. Чекурін³, Ю. К. Гореленко¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна

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

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

⁴Інститут фізики імені В. О. Фока Санкт-Петербурзького національного університету,
вул. Ульянівська, 1, Петродворець, Санкт-Петербург, 198504, Росія,

⁵Лабораторія кристалографії Національного центру наукових досліджень,
BP 166, Гренобль, 38042, Франція.

(Отримано 11 лютого 2005 р.; в остаточному вигляді — 7 листопада 2005 р.)

Визначено роль домішкової акцепторної зони в провідності сильно легованих та компенсованих інтерметалічних напівпровідників $MNiSn$ ($M = Ti, Zr, Hf$). Запропоновано модель перебудови домішкової зони n - $ZrNiSn$ при легуванні акцепторними домішками. Розраховано електронну структуру $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$. Уперше виявлено осциляції магнетної сприйнятливості поблизу переходу провідності метал–діелектрик при зміні складу $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$, який ми пов’язуємо з переходом Андерсона. Спостережувані осциляції є проявом кулонівської щільності домішкової зони напівпровідника при зміні ступеня легування та компенсації.

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

PACS number(s): 71.20.Nr; 72.20.Pa; 72.80.Ga; 75.20.Ck; 81.05.Hd

I. ВСТУП

У запропонованій статті ми продовжуємо вивчати вплив домішок на кінетичні та магнетні характеристики сполук структурного типу $MgAgAs$, зокрема інтерметалічних напівпровідників $M(Ni,Co)(Sn,Sb)$ ($M = Ti, Zr, Hf$) [1–4], які є одними з найбільш досліджуваних термоелектричних матеріалів [5], а також прослідкуємо динаміку зміни електронної структури n - $ZrNiSn$ при легуванні акцепторними домішками.

Перші роботи, проведені спільно з групою професора М.Б. Брандта (МДУ), з вивчення структурних, гальваноманетних, електричних, магнетних, оптичних властивостей та питомої теплоємності сполук $MNiSn$ зафіксували появу нового класу вузькозонних напівпровідників [6]. Як результат, [7] запропоновано модель зонної структури n - $ZrNiSn$, яка передбачає існування в зоні заборонених енергій акцепторної зони й задовільно описує явища переносу.

Емпіричним шляхом встановлено, що значення термо-е.р.с. для твердих розчинів заміщення на основі сполук структурного типу $MgAgAs$ можуть переважати значення термо-е.р.с. для самих сполук [6–9]. Але пояснень щодо фізичної природи цього експериментального факту автори не пропонують. Саме це зумовило напрямок наших досліджень.

У цьому контексті логічним виглядає вивчення впливу легування акцепторними та донорни-

ми домішками інтерметалічних напівпровідників $M(Ni,Co)(Sn,Sb)$ на їх транспортні та магнетні характеристики. У запропонованій статті описано поведінку електропровідності, коефіцієнта Зеебека та магнетної сприйнятливості n - $ZrNiSn$ при легуванні акцепторними домішками різних концентрацій (N_A) шляхом заміщення Zr ($4d^25s^2$) на Sc ($3d^14s^2$) в кристалічній структурі сполуки $ZrNiSn$ та утворення твердого розчину $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$. При цьому концентрація акцепторів змінювалася від $N_A = 3.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.02$) до $N_A = 5.3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.3$).

Методики синтезу зразків, їх обробки та ідентифікації за допомогою рентгенівського фазового аналізу, а також вимірювання питомого електроопору (ρ), магнетної сприйнятливості (χ) (метод Фарадея) та коефіцієнта Зеебека (S) щодо міді в температурному інтервалі $80 \div 380 \text{ K}$ наведено в [9]. Розрахунок електронної структури $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ здійснено методом функцій Гріна в наближенні когерентного потенціалу [10].

II. РОЗРАХУНОК ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$

На рис. 1 подано результати розрахунку розподілу електронної густини для кожного з компонентів твердого розчину $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ та сумарний розподіл для

різних значень x , з яких випливає, що $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ є вузькозонним напівпровідником. Цей висновок узгоджується як з експериментальними результатами [2–9], так і з результатами теоретичних розрахунків методом псевдопотенціалу [1,11,12].

Заміна Zr на Sc не змінює спостережуваної форми розподілу електронної густини відповідно до сильної гібридизації між усіма елементами, що властиво фазам Гейслера [6]. При цьому рівень Фермі (E_F) зміщується в зону нижчих енергій (у напрямку валентної зони). Зі зростанням N_A рівень Фермі дрейфує до валентної зони й енергетична щільна між краєм валентної зони та E_F зменшується. З рис. 1 випливає, що при $x = 0.5$ рівень Фермі перебуває у валентній зоні. Щоб отримати більш рельєфний доказ динаміки руху рівня Фермі спочатку в напрямку валентної

зони, а починаючи з деяких концентрацій акцепторних домішок — у глибину валентної зони, ми розраховували електронну структуру для гіпотетичної сполуки ScNiSn зі структурою типу MgAgAs (насправді, сполука ScNiSn кристалізується в структурному типі TiNiSi). Можна бачити, що енергетична щільна між E_F та E_V відсутня, а рівень Фермі фіксується на піку густини валентних d -електронів. Наявність цього піка на рівні Фермі зменшує стабільність кристалічної ґратки типу MgAgAs і, як результат, сполука ScNiSn кристалізується в структурному типі TiNiSi (ромбічна сингонія, просторова група $Pnma$). Можемо зробити висновок, що провідність такого гіпотетичного напівпровідника матиме неактиваційний (металічний) характер і визначатиметься дірками валентної зони.

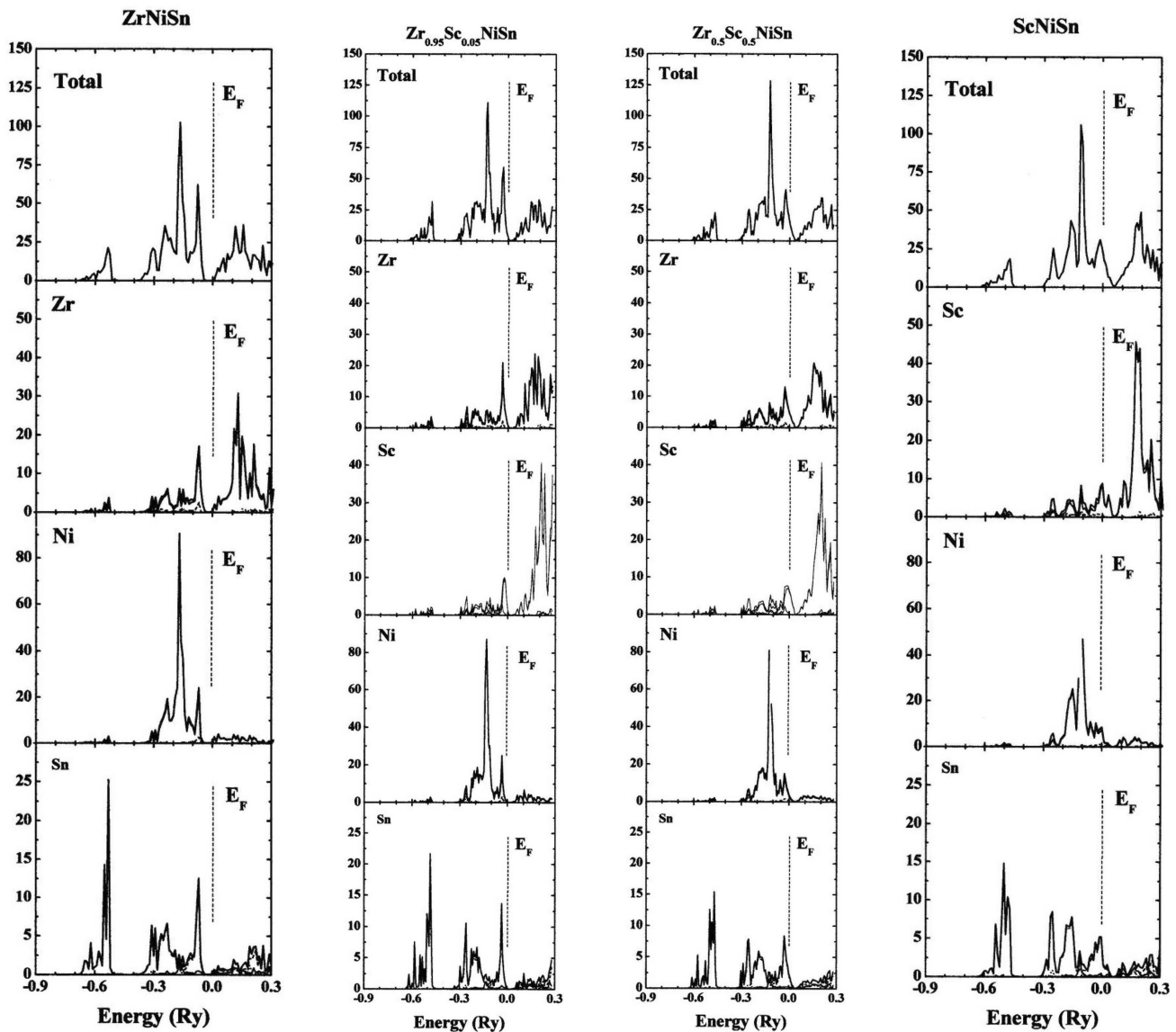


Рис. 1. Розподіл покомпонентної та сумарної густини станів для різних складів твердого розчину $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$.

**III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ
ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$.**

Рентгенівський фазовий аналіз досліджуваних зразків та уточнення їхньої кристалічної структури за допомогою комплексу програм CSD [13] підтвердив, що всі зразки $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ з $x = 0.02 \div 0.3$ є однофазними, розподіл атомів у них відповідає структурному типу $MgAgAs$ (просторова група $F\bar{4}3m$), у якому позиції $4(d)$ $3/4$ $3/4$ $3/4$ є статистично зайняті атомами (Zr + Sc).

На рис. 2 подано результати температурних залежностей питомого електроопору для зразків різних складів твердого розчину $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$. Залежності $\ln \rho(1/T)$ для $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ при $x \leq 0.15$ є типовими для напівпровідників, 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.

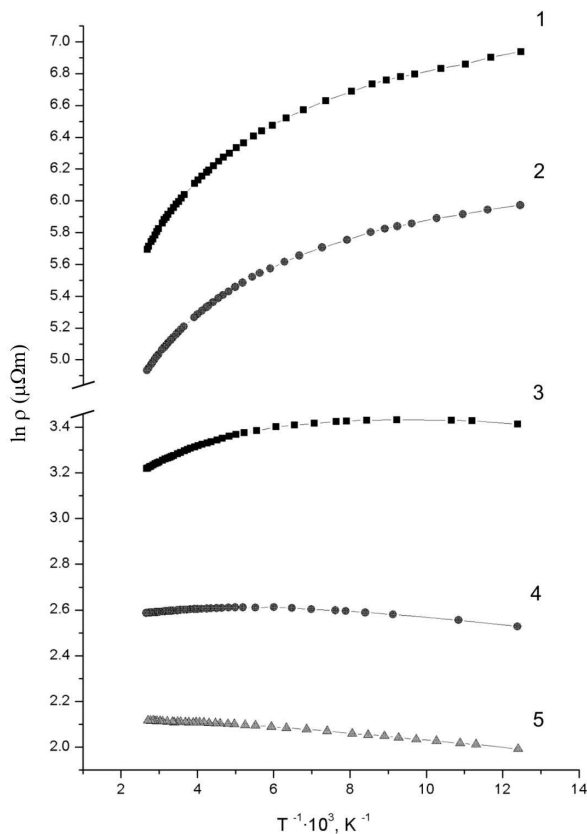


Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору (ρ) твердого розчину $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ для різних значень x : 1—0.02; 2—0.05; 3—0.15; 4—0.20; 5—0.30.

Поведінка коефіцієнта Зеебека $S(x)$ відрізняється більш принципово (рис. 3). У досліджуваному інтервалі температур для $x = 0$ коефіцієнт Зеебека має від'ємні значення, що вказує на електронний тип провідності. У випадку $0.01 < x \leq 0.3$ додатні значення

коефіцієнта Зеебека свідчать про переважаючу роль діркового типу провідності.

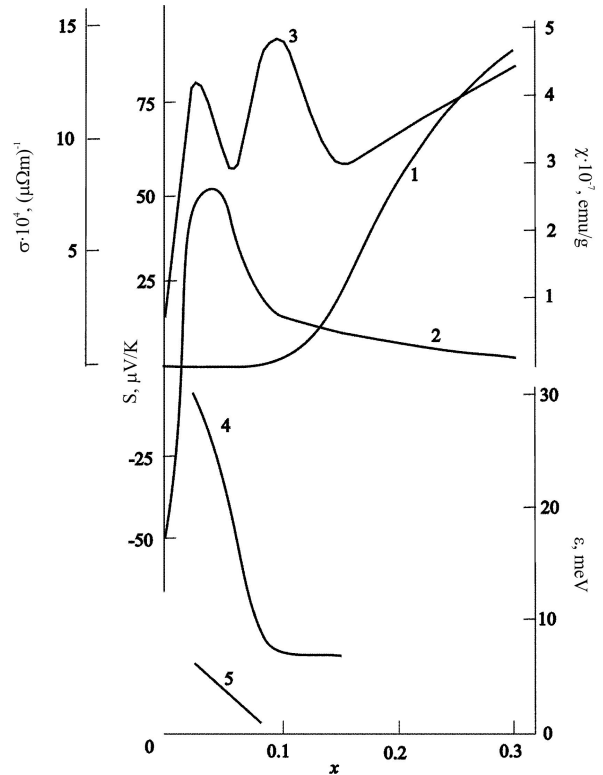


Рис. 3. Залежності провідності σ (1), коефіцієнта Зеебека S (2), магнетної сприйнятливості χ (3), енергій активації ε_1 (4) та ε_2 (5) від складу $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ при 80 К.

Крім того, коефіцієнт Зеебека змінюється з температурою квазілінійно. У [7,9] спостерігали подібний характер залежності $S(T)$ в n -ZrNiSn в інтервалі $1.8 \div 80$ К, де $\rho \sim T^{-1/4}$, наявна стрибкова провідність зі змінною довжиною стрибка.

Леґування n -ZrNiSn акцепторними домішками з концентраціями, що перевищують концентрацію неконтрольованої донорної домішки (при умові йонізації акцепторів та донорів), мало би привести до перекомпенсації напівпровідника з n - на p -тип провідності. Якщо ж глибина залягання акцепторної зони стосовно верхнього краю валентної зони сумірна з $k_B T$, слід очікувати за певних умов появи вільних дірок валентної зони.

Показану на рис. 3 зміну знака $S(x)$ напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ з n - ($x < 0.01$) на p -тип ($x > 0.01$), а також різке збільшення провідності σ ($x > 0.1$) ми пов'язуємо з появою та зростаючим внеском у провідність вільних дірок. Вивчення механізмів розсіяння носіїв струму, виконане для параболічної однодолинної моделі, на прикладі n -ZrNiSn показало, що в ділянці температур, нижчих від температури Дебая, коефіцієнт Зеебека та рівень Фермі E_F пов'язані так: $S \sim k_B T / E_F$ [7]. Цей висновок збігається з нашими експериментальними результатами, які свідчать, що заміщення Zr на Sc у напівпровідниковому твердому розчині $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ при-

водить до появи та зростання концентрації вільних дірок і, за своєю суттю, є легуванням напівпровідника акцепторними домішками.

Дослідження температурних залежностей магнетної сприйнятливості для зразків твердого розчину $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ різного складу не лише підтвердили участь вільних дірок у провідності при $x \geq 0.15$, але й виявили осцилюючу поведінку $\chi(x)$ для складів $x < 0.15$ (досліджувані зразки є парамагнетиками Паулі).

Осцилюючий характер $\chi(x)$ в ділянці концентрацій $x \leq 0.15$ 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 розташування стосовно вершин зон неперервних енергій. Різке збільшення $\chi(x)$ при зміні складу $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ від $x = 0$ до $x = 0.02$ є зрозумілим і спричинене 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 p -тип провідності.

З активаційних ділянок залежностей $\ln \rho(1/T)$ ми отримали значення енергій, які пов'язуємо з активацією дірок у нелокалізовані стани валентної зони (ε_1) та ε_2 — активація на край рухливості E_V валентної зони (стрибками між станами по різні боки від рівня Фермі, розташованого на мінімумі густини станів — у кулонівській щілині, що розділяє зайняті та вільні стани домішкової зони). Як видно з рис. 3, для $x > 0.08$ енергія активації ε_2 зникає. Ділянка спаду $\varepsilon_2(x)$ припадає на перший мінімум осциляції $\chi(x)$. Зменшення $\varepsilon_2(x)$ ми пов'язуємо з рухом рівня Фермі з вершини домішкової акцепторної зони в бік валентної зони (випадок сильної компенсації напівпровідника p -типу) аж до її низу (випадок малої компенсації) при збільшенні концентрації акцепторної домішки [14]. Можемо припустити, що в цій ділянці концентрацій кулонівська щілина зникає через заповнення всіх станів домішкової зони, а рівень Фермі розташовується на дні домішкової зони (в мінімумі густини станів).

Енергія активації ε_1 зі зростанням x монотонно спадає від $x = 0.02$ до $x = 0.08$. Зменшення $\varepsilon_1(x)$ у цій ділянці концентрацій має ту ж природу, що і зменшення $\varepsilon_2(x)$ і пов'язане з рухом рівня Фермі в бік валентної зони при зростанні N_A .

Енергія активації ε_1 практично не змінюється в ділянці концентрацій, де $\chi(x)$ спадає до свого другого мінімуму. Можна припустити, що в цьому концентраційному інтервалі акцепторна зона перекривається 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).

Наостанок, при композиціях твердого розчину $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ $x > 0.15$, коли активація ε_1 не спостерігається, зростання залежності $\chi(x)$ пов'язане з по-

явою та збільшенням концентрації вільних дірок та зростанням густини станів на рівні Фермі у валентній зоні (нижче E_V). Провідність напівпровідника p - $ZrNiSn$ має металічний характер.

На основі сказаного ми пропонуємо модель перебудови домішкової зони напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$, легуваного акцепторними домішками різних концентрацій (рис. 4).

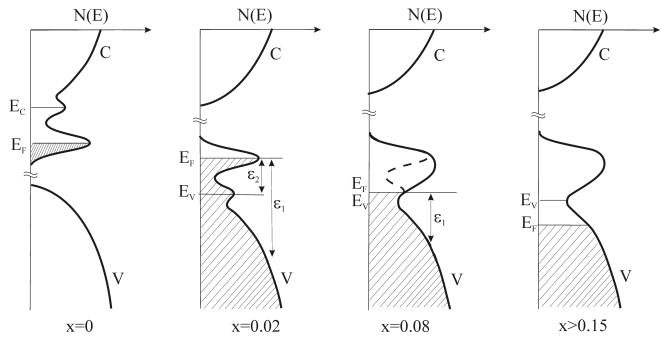


Рис. 4. Модель перебудови зонної структури інтерметалічного напівпровідника n - $ZrNiSn$ при легуванні акцепторними домішками.

Відомо, якщо край рухливості E_V розташований нижче від рівня Фермі E_F , то перехід Андерсона настає тоді, коли склад твердого розчину змінюється так, що $E_V - E_F = \Delta E$ змінює знак [15].

Зіставлення результатів, поданих у цій статті, з результатами [6–9] дає змогу зробити три важливі висновки:

- а) при низьких температурах n - $ZrNiSn$ є компенсованим напівпровідником, провідність має стрибковий характер зі змінною довжиною стрибка, рівень Фермі E_F фіксується донорною зоною, розташованою в забороненій зоні напівпровідника (вище від вершини валентної зони), а $E_V - E_F < 0$;
- б) при низьких температурах провідність напівпровідника $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$, $0.01 < x < 0.2$ має активаційний характер;
- в) провідність p - $ZrNiSn$ при $x > 0.15$ визначається вільними дірками валентної зони, має металічний характер, E_F є у валентній зоні і $E_V - E_F > 0$.

Отже, спостережувані осциляції магнетної сприйнятливості поблизу переходу провідності метал-діелектрик, який ми пов'язуємо з переходом Андерсона, є проявом кулонівської щілини домішкової зони легуваного та компенсованого напівпровідника при проходженні рівня Фермі через домішкову зону в результаті зміни концентрації домішок та ступеня компенсації при зміні складу твердого розчину $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$.

Робота виконана в межах держбюджетних тем Міністерства освіти і науки України (№ 0103U001887, № 0104U002297) та НАН України (№ 0102U000454).

- [1] L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Horyn, M. G. Shelyapina, V. S. Kasperovich, D. Fruchart, E. K. Hlil, P. Wolfers, *J. Alloy. Comp.* **396**, 64 (2004).
- [2] Yu. V. Stadnyk, V. A. Romaka, Yu. K. Gorelenko, L. P. Romaka, D. Fruchart, V. F. Chekurin, *J. Alloy. Comp.* **400**, 29 (2005).
- [3] О. І. Бодак, В. А. Ромака, Ю. В. Стадник, М. Г. Шеляпіна, Л. П. Ромака, В. Ф. Чекурін, Ю. К. Гореленко, *Фіз. хім. тв. тіла.* **6** (2), 28 (2005).
- [4] О.І. Бодак, В. А. Ромака, Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, Ю.К. Гореленко, В.Ф. Чекурін, *Фіз. хім. тв. тіла.* **6** (1), 120 (2005).
- [5] R. V. Skolozdra, Yu. V. Stadnyk, L. P. Romaka, F. G. Aliev, *J. Thermoelectricity* **3**, 29 (1994).
- [6] Ф. Г. Алиев, Н. Б. Брандт, В. В. Козырьков, В. В. Мощалков, Р. В. Сколоздра, Ю. В. Стадник, В. К. Печарский, *Письма журн. эксп. теор. физ.* **45**, 535 (1987).
- [7] F. G. Aliev, V. V. Kozyrkov, V. V. Moshchalkov, R. V. Skolozdra, K. Durczewski, *J. Phys. B* **80**, 353 (1990).
- [8] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli, G. P. Meisner, *Phys. Rev. B* **59**, 8615 (1999).
- [9] A. Horyn, O. Bodak, L. Romaka, Yu. Gorelenko, A. Tkachuk, V. Davydov, Yu. Stadnyk, *J. Alloy. Comp.* **363**, 10 (2004).
- [10] M. Schrote, P. H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G. Reddy, *Phys. Rev. B* **52**, 188 (1995).
- [11] S. Ogut, K. M. Rabe, *Phys. Rev. B* **51**, 10443 (1995).
- [12] A. J. Tobola, J. Pierre, *J. Alloy. Comp.* **296**, 243 (2004).
- [13] L. G. Akselrud, Yu. N. Grin, P. Yu. Zavali, V. K. Pecharsky, V. S. Fundamenskii, *12th European Crystallographic Meeting*. Collected Abstract (Nauka, Moscow, 1989).
- [14] Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (Наука, Москва, 1979).
- [15] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (Мир, Москва, 1982).

THE PECULARITIES IN METAL-INSULATOR TRANSITION DUE TO COMPOSITION CHANGE IN SEMICONDUCTING $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ SOLID SOLUTION. I. ACCEPTOR IMPURITIES

O. I. Bodak¹, V. A. Romaka^{2,3}, Yu. V. Stadnyk¹, M. G. Shelyapina⁴,
D. Fruchart⁵, L. P. Romaka¹, V. F. Chekurin³, Yu. K. Gorelenko¹

¹ *Ivan Franko National University of Lviv, 6 Kyryla i Mefodija St., Lviv, UA-79005, Ukraine, e-mail: stadnyk_yuriy@franko.lviv.ua;*

² *National University "Lvivska Politechnika", 12 Bandera St., Lviv, UA-79013, Ukraine, e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua;*

³ *Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics, National Academy of Sciences of Ukraine, 3-b Naukova St., Lviv, UA-79053, Ukraine;*

⁴ *V. A. Fock Institute of Physics, St.-Petersburg State University, 1 Ulyanovskaya St., Petrodvorets, St.-Petersburg, 198504, Russia;*

⁵ *Laboratoire de Cristallographie, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France.*

The role of the impurity acceptor band on the conductivity of the heavy doped and compensated $MNiSn$ ($M = Ti, Zr, Hf$) intermetallic semiconductors was determined. A scheme of the impurity band transformation in the n - $ZrNiSn$ compound doped with the acceptor impurities was proposed. A simulation of the electronic structure for the $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ solid solution was performed. Magnetic susceptibility oscillations around the transition of conductivity metal-insulator during the change in $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ solid solution composition were first experimentally observed. This transition we account for the Anderson transition. These observed oscillations indicate the existence of the Coulomb gap in impurity band of semiconductor during the change of doping level and compensation.