ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 11, № 1 (2010) С. 150-154

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 11, № 1 (2010) P. 150-154

УДК 621.794'4:546.48'24

ISSN 1729-4428

Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, А.М. Горинь, Ю.К. Гореленко, Н.О. Мельниченко

Вплив сильного легування акцепторною домішкою Er на електричні властивості інтерметалічного напівпровідника n-ZrNiSn

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
E-mail: gorelenko_yuriy@franko.lviv.ua

Досліджено кристалічну структуру, температурні залежності питомого електроопору, коефіцієнта термо-ерс відносно міді для твердого розчину заміщення $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ (half-Heusler alloys) у температурному інтервалі 80-380 К. Встановлено, що атоми Ербію відіграють роль дефектів акцепторної природи при заміщенні атомів цирконію у сполуці ZrNiSn.

Ключові слова: напів-Гейслерові фази, інтерметалічний напівпровідник, акцепторна домішка, провідність, термо-ерс.

Стаття поступила до редакції 05.07.2009; прийнята до друку 15.12.2009.

Вступ

У роботі наведено експериментальні результати дослідження впливу сильного легування акцепторною домішкою Er на електропровідність та термо-ерс напівпровідника *n*-ZrNiSn. Робота є логічним продовженням досліджень впливу сильного легування інтерметалічних напівпровідникових сполук зі структурою типу (СТ) MgAgAs (напів-Гейслерові фази) різного типу домішками з метою пошуку та оптимізації їх властивостей як термоелектричних матеріалів. Відомо, що серед напівпровідникових фаз, запропонованих для отримання термоелектричних матеріалів, чільне місце займають інтерметалічні напівпровідники СТ MgAgAs, зокрема сполука ZrNiSn [1-4].

Теоретичні розрахунки густини електронних станів та експериментальні дослідження кристалічної структури, електрокінетичних та магнітних характеристик потрійних інтерметалічних сполук СТ MgAgAs, у яких частково заміщено один із компонентів інтерметаліду, дозволили вперше визначити механізми електропровідності для цього класу напівпровідників у широкому концентраційному та температурному інтервалах, встановити роль домішкових зон у провідності даних напівпровідників, запропонувати моделі перебудови домішкових зон та означити умови досягнення максимальних значень коефіцієнта термоелектричної потужності Z^* ($Z^* = \alpha^2/\rho$, де α – коефіцієнт термо-ерс, ρ – питомий електроопір) [5-7]. Визначення умов досягнення максимальних значень коефіцієнта Z^* є надзвичайно актуальним з практичної точки зору, тому що цей клас напівпровідникових сполук є одним з найбільш перспективних для використання в якості активних елементів термоелектричних генераторів струму. В численних роботах доведено, що легування таких напівпровідників значними концентраціями заряджених домішок (10^{19}-10^{21} см$^{-3}$) збільшує величину термоелектричної добротності. Тому цікавим є дослідження впливу на фізичні властивості легування інтерметалічного напівпровідника ZrNiSn акцепторною домішкою, а саме, заміщення атомів Zr ($4d^25s^2$) на атоми Er ($4f^{12}6s^2$). Зважаючи на той факт, що в інтерметалічних сполуках рідкісноземельні елементи (R) виявляють головним чином валентний стан R^{+3}, таке заміщення ймовірно буде призводити до зміни знаку основних носіїв струму, а також до переходу провідності діелектрик-метал. У нашій роботі досліджено структурні характеристики, температурні залежності електропровідності та коефіцієнта термо-ерс твердого розчину заміщення $Zr_{1-x}Er_xNiSn$.

I. Методика експерименту

Зразки сплавів твердого розчину $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ (x = 0-0,2) виготовлено методом електродугового сплавлення вихідних компонентів в атмосфері очищеного аргону. Для приготування зразків використовували метали із вмістом основного компоненту (мас. %): Er – 99,9, Zr – 99,96, Ni – 99,99,

Sn – 99,999. Гомогенізуючий відпал провели у вакуумованих ампулах з кварцового скла при 800°C впродовж 1000 год. з наступним гартуванням у холодній воді. Рентгенофазовий та структурний аналізи сплавів виконано за дифрактограмами, одержаними на дифрактометрі HZG-4A (Cu $K\alpha$-випромінювання). Параметри ґратки обчислено за допомогою комплексу програм CSD [8]. Питомий електроопір (ρ), коефіцієнт термо-ерс (α) щодо міді поміряно в інтервалі температур 80-380 K. Методики вимірювань фізичних властивостей описано у роботі [9].

II. Результати експерименту та їх обговорення

Рентгенофазовий та структурний аналізи досліджених зразків твердого розчину $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ виявили, що вони кристалізуються у СТ MgAgAs і є однофазними, крім сплавів складу $Zr_{0,85}Er_{0,15}NiSn$ і

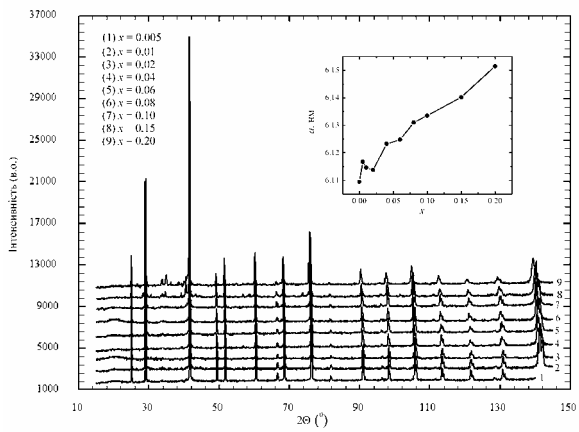

Рис. 1. Дифрактограми зразків твердого розчину $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ (на вставці показано залежність параметра ґратки від концентрації Er).

$Zr_{0,80}Er_{0,20}NiSn$ (рис. 1), які містять незначні домішки іншої фази. Параметри ґратки усіх зразків визначено за даними дифрактометрії методом порошку і наведено в таблиці. Відсутність на всіх, крім двох означених вище сплавів, рентгенівських дифрактограмах $Zr_{1-x}Er_xNiSn$, брегівських відбить, які можна було би ідентифікувати як неконтрольовані домішки, дозволяє стверджувати, що атоми Ербію найбільш ймовірно заміщають у кристалічній решітці атоми Zr.

Як бачимо з таблиці і рис. 1, параметр елементарної комірки твердого розчину заміщення $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ монотонно зростає при заміщенні атомів меншого розміру ($r_{Zr} = 0,160$ нм) на більші атоми ($r_{Er} = 0,176$ нм). Однак, при малих концентраціях Er ($x = 0,01$ та 0,02) наявне незначне зменшення параметра комірки, яке може бути пов'язане із заповненням дефектів структури вихідної сполуки (ZrNiSn). При уточненні кристалічної структури ZrNiSn встановлено, що вона є дефектною, зайнятість кристалографічних позицій атомів Zr і Ni складає 90,0% і 91,6%, відповідно. Аналіз результатів отриманих при уточненні кристалічної структури кожного із зразків твердого розчину заміщення $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ може бути матеріалом наступної статті.

Враховуючи той факт, що Ербій у сплавах твердого розчину $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ є акцептором відносно Цирконію, а заміщення найбільш ймовірно відбувається саме в позиції атомів Цирконію, то з теорії напівпровідників випливає, що таке заміщення є рівнозначним уведенню в сполуку ZrNiSn акцепторної домішки. При цьому концентрація домішок акцепторної природи змінюється пропорційно до концентрації Ербію у $Zr_{1-x}Er_xNiSn$.

Температурні залежності питомого електроопору досліджених зразків $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ мають складний

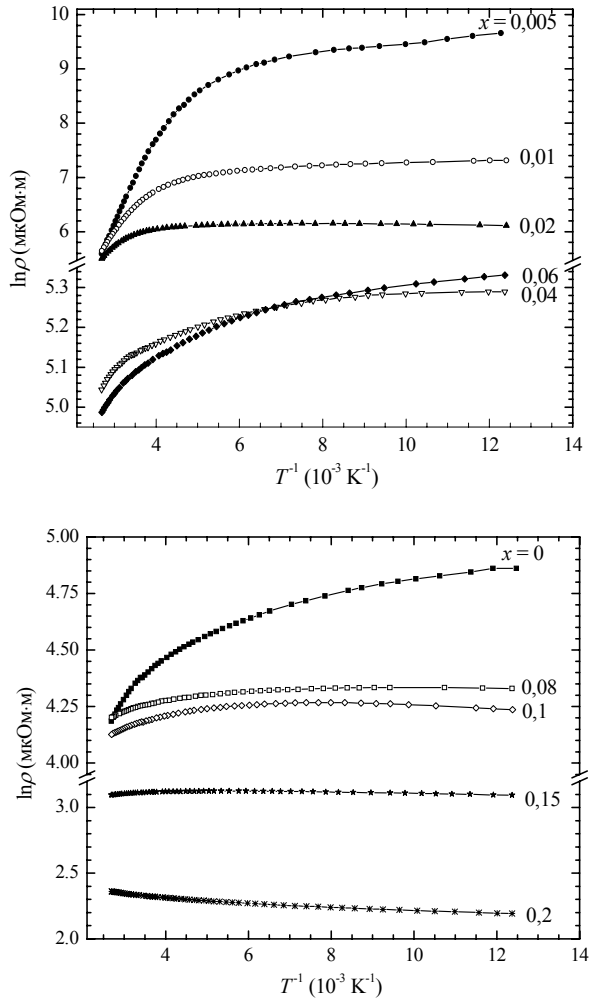

Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору сплавів твердого розчину заміщення $Zr_{1-x}Er_xNiSn$.

характер, однак на залежностях $\ln\rho(1/T)$ (рис. 2) (x = 0-0,15) присутні високотемпературні активаційні ділянки, з яких розраховано енергії активації ε^{ρ}_1 з рівня Фермі на рівень протікання (таблиця). Для зразків з концентраціями акцепторної домішки, що відповідають складам $Zr_{1-x}Er_xNiSn$, де $x = 0$, 0,005 і 0,01 на залежностях $\ln\rho(1/T)$ можна також виділити низькотемпературні активаційні ділянки, які можна

пояснити впливом стрибкової провідності у сплавах. З низькотемпературних активаційних ділянок на залежностях $\ln\rho(1/T)$ визначено енергію стрибкової провідності ε^{ρ}_{3} (таблиця). В інших зразках з $x = 0{,}02$-$0{,}20$ низькотемпературні ділянки відсутні, а питомий електроопір зростає з температурою, що характерно для металічного типу провідності та у випадку традиційних напівпровідників пов'язується, наприклад, з появою металічної провідності по домішковій зоні внаслідок переходу Мотта [10]. Висновок про напівпровідниковий характер провідності зразків $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ підтверджується також температурними залежностями коефіцієнта

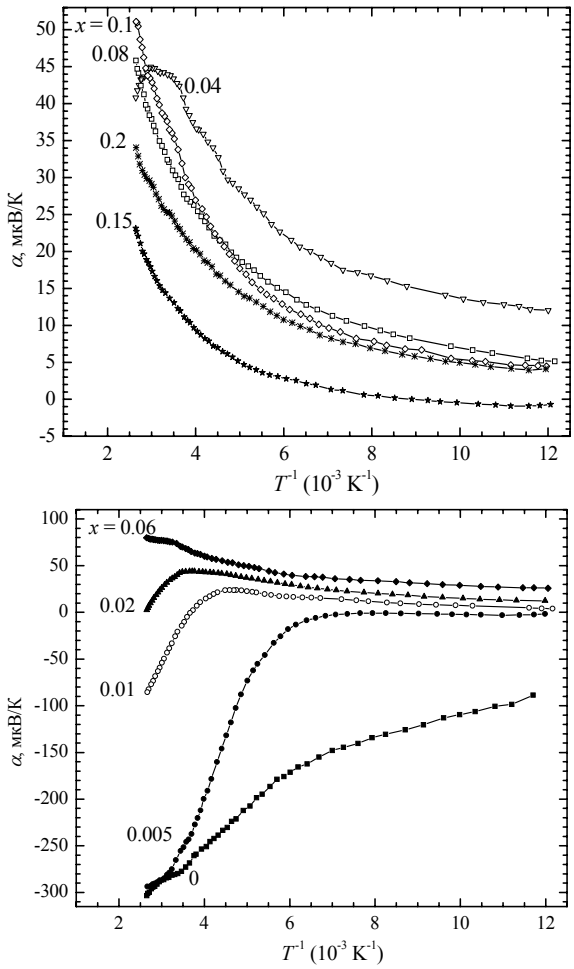

Рис. 3. Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс твердого розчину заміщення $Zr_{1-x}Er_xNiSn$.

термо-ерс (рис. 3), які за своїм виглядом, головним чином, відповідають залежностям $\ln\rho(1/T)$.

Відомо, що інтерметалічні напівпровідники СТ MgAgAs (TiNiSn, ZrNiSn і HfNiSn), (так звані напів-Гейслерові фази) належать до сильно легованих і сильно компенсованих напівпровідників електронного типу провідності при температурах ≥ 1,7 К, незалежно від умов синтезу і режимів гомогенізації. Електронний тип провідності ZrNiSn визначається наявністю дефектів донорної природи, зумовлений (на наш погляд) технологією синтезу, яка

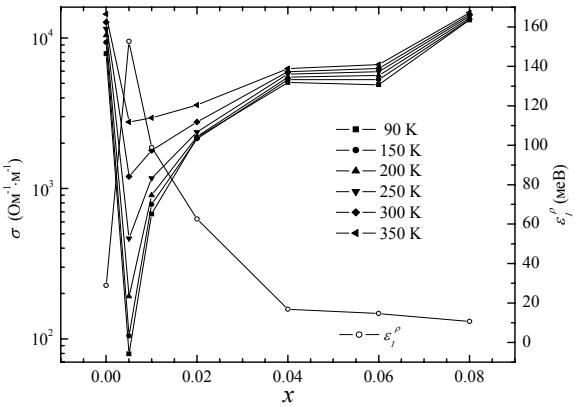

Рис. 4. Залежності провідності σ за різних температур та величини енергії активації ε^{ρ}_{1} від складу твердого розчину $Zr_{1-x}Er_xNiSn$.

полягає в електродуговому сплавленні вихідних компонентів і подальшим швидким неконтрольованим охолодженням сплавів, що ймовірно призводить до локальних розупорядкувань у кристалічній структурі злитка але зі збереженням дальнього порядку і, можливо, наявністю домішок донорної природи у вихідних компонентах. Отримання твердого розчину заміщення $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ адекватне введенню у напівпровідник дефектів акцепторної природи до певних концентрацій Ербію повинно збільшувати ступінь компенсації напівпровідника *n*-типу провідності (якщо вважати, що в усіх зразках концентрація неконтрольованих дефектів (домішок) однакова, оскільки умови синтезу і чистота вихідних компонентів однакова, а акцептори і донори іонізовані повністю). Більші кількості Er призводять до повної компенсації напівпровідника ($N_A = N_D$), перекомпенсації матеріалу з *n*- на *p*-тип провідності, а потім – до зменшення ступеня компенсації уже напівпровідника *p*-типу провідності. Звернімо увагу на факт зміни знаку коефіцієнта термо-ерс з електронного на дірковий при концентрації акцепторної домішки для зразків $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ ($x \geq 0{,}01$), що свідчить про перекомпенсацію напівпровідника. При концентраціях домішки Er ($x = 0{,}005$-$0{,}01$) у $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ досягається повна компенсація сильнолегованого напівпровідника [11], рівень Фермі розміщується посередині забороненої зони, а величина енергії активації ε^{ρ}_{1} з рівня Фермі на рівень протікання при цьому повинна бути максимальною, про що свідчить і збіг максимального значення величини ε^{ρ}_{1} та мінімального значення провідності напівпровідника (рис. 4). Тобто при такій кількості Ербію ($x = 0{,}005$-$0{,}01$) концентрації домішок акцепторної та донорної природи є приблизно однаковими, а ступінь компенсації напівпровідника є максимально високим.

Аналіз поведінки температурних залежностей α (рис. 3) вказує та те, що перекомпенсація напівпровідника також залежить і від температури. Тенденція до зміни знаку термо-ерс спостерігається вже при найменшому легуванні ($x = 0{,}005$-$0{,}01$), а при

Таблиця

Кристалографічні, електрофізичні та енергетичні характеристики сплавів твердого розчину $Zr_{1-x}Er_xNiSn$

Сплав	a, нм	α, мкВ/К		ρ, мкОм·м		ε_1^ρ, меВ	ε_3^ρ, меВ
		90 К	300 К	90 К	300 К		
ZrNiSn	0.61094(1)	-98,3	-279,8	126,3	78,6	28,9	1,6
$Zr_{0,995}Er_{0,005}NiSn$	0,61180(1)	-1,8	-265,5	14989,4	868,9	152,7	3,9
$Zr_{0,99}Er_{0,01}NiSn$	0,61170(3)	5,7	-24,7	1468,9	560,7	98,8	1,6
$Zr_{0,98}Er_{0,02}NiSn$	0,61165(3)	13,1	38,7	459,8	364,3	62,6	-
$Zr_{0,96}Er_{0,04}NiSn$	0,61238(4)	12,7	44,1	198,0	168,5	16,9	-
$Zr_{0,94}Er_{0,06}NiSn$	0,61243(3)	27,1	73,9	204,0	159,6	14,7	-
$Zr_{0,92}Er_{0,08}NiSn$	0,61316(2)	5,9	32,9	76,2	70,1	10,7	-
$Zr_{0,90}Er_{0,10}NiSn$	0,61347(3)	4,9	37,9	69,9	65,2	7,3	-
$Zr_{0,85}Er_{0,15}NiSn$	0,61402(1)	-0,7	14,4	22,2	22,5	2,7	-
$Zr_{0,80}Er_{0,20}NiSn$	0,61515(1)	4,3	25,8	9,1	10,3	-	-

$x = 0{,}02$ додатній знак коефіцієнта термо-ерс зберігається в усьому температурному інтервалі. При концентраціях акцепторної домішки $x \geq 0{,}02$, $N_A > N_D$, отримуємо сильно легований і сильно компенсований напівпровідник p-типу провідності. Більші концентрації домішки акцепторної природи (Er) лише понижуватимуть ступінь компенсації напівпровідника, а рівень Фермі буде зсуватись у бік валентної зони з подальшим дрейфом у зоні неперервних енергій, про що також свідчить зменшення величини ε^ρ_1 (таблиця, рис. 4), а також металічний тип залежності $\ln\rho(1/T)$ при $x = 0{,}2$ (рис. 2). Отже, як і у випадках легування напівпровідника p-TiCoSb донорною домішкою Нікелю [12] або легування n-ZrNiSn акцепторною домішкою Скандію [6], у $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ також реалізується перехід Андерсона, який настає тоді, коли склад твердого розчину змінюється так, що величина $E_V - E_F = \Delta E$ змінює знак [13]. Дійсно, за низьких температур $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ ($x = 0$) є компенсованим напівпровідником електронного типу провідності, а рівень Фермі фіксується у домішковій донорній зоні. При $0{,}02 \leq x \leq 0{,}15$ рівень Фермі розміщується біля вершини валентної зони, $(E_V - E_F) < 0$. У $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ при $x > 0{,}20$ провідність визначають вільні дірки валентної зони, рівень Фермі розташовується у валентній зоні і $(E_V - E_F) > 0$. Отже, легування напівпровідника ZrNiSn акцепторною домішкою Ербію призводить до зміни знаку основних носіїв струму та переходу провідності ізолятор-метал.

Робота виконана в рамках гранту Міністерства освіти і науки України № ДР 0109U002069.

Стадник Ю.В. – к.х.н., ст.н.сп., пров.н.сп.;
Ромака Л.П. – к.х.н., ст.н.сп., пров.н.сп.;
Горинь А.М. – к.х.н., н.сп.;
Гореленко Ю.К. – ст.н.сп.;
Мельниченко Н.О. – к.х.н., м.н.с.

[1] R.V. Skolozdra, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, F.G. Aliev. Intermetallic compounds Me′Me″Sn – the new semiconductors class with the narrow energy gap // *J. Thermoelectricity,* **3**, pp. 29-47 (1994).

[2] Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, A.M. Goryn, Yu.K. Gorelenko, J. Pierre, R.V. Skolozdra. Solid solutions $ZrNi_{1-x}M_xSn$ (M = Cr, Mn, Cu) and their electrical and magnetic properties // *J. Alloys Compd.,* **262-263**, pp. 476-480 (1997).

[3] Q. Shen, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, J. Yang, G.P. Meisner, C. Uger. Effects of substitution of Ni by Pd on the thermoelectric properties of ZrNiSn-based half-Heusler compounds // *Applied Physics Letters,* **79**(25), pp. 4165-4167 (2001).

[4] S. Katsuyama, H. Matsushima, M. Ito. Effects of substitution for Ni by Co and/or Cu on the thermoelectric properties of half-Heusler ZrNiSn // *J. Alloys Compd.,* **385**, pp. 232-237 (2004).

[5] О.І. Бодак, В.А. Ромака, Ю.К. Гореленко, М.Г. Шеляпина, Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, В.Ф. Чекурін, Д. Фрушарт, А.М. Горинь. Умови виникнення максимальної термоелектричної потужності в інтерметалічних напівпровідниках структурного типу MgAgAs // *ФХТТ,* **7**(1), сс. 76-81 (2006).

[6] Yu. Stadnyk, V.A. Romaka, Yu. Gorelenko, L.P. Romaka, D. Fruchart, V.F Chekurin. Metal-insulator transition induced by changes in composition in the $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ solid solution // *J. Alloys Compd.*, **400**, pp. 29-32 (2005).

[7] В.А. Ромака, Ю.В. Стаднык, М.Г. Шеляпина, Д. Фрушарт, В.Ф. Чекурин, Л.П. Ромака, Ю.К. Гореленко. Особенности перехода проводимости металл-диэлектрик в узкощелевых полупроводниках структурного типа MgAgAs // *ФТП*, **40**(2), сс. 136-141 (2006).

[8] L.G. Akselrud, Yu.N. Griń, P.Yu. Zavalii et al. CSD – universal program package for single crystal or powder structure data treatment // *Coll. Abstr. 12 Eur. Crystallogr. Meeting.* Nauka, Moscow. **3**, p. 155 (1989).

[9] Ю.К. Гореленко, Р.Є. Гладишевський, Ю.В. Стадник та ін. *Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт із спецкурсів "Електричні та магнітні властивості неорганічних матеріалів" і "Сучасні неорганічні матеріали"* ВЦ ЛНУ ім. І.Франка, Львів.. 30 с. (2008).

[10] Н. Мотт, Э. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) [Пер. с англ.: N.F.Mott, E.A.Devis, Electron processes in non-crystalline materials (Oxford, Clarendon Press, 1979)]

[11] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос Полностью компенсированный кристаллический полупроводник как модель аморфного полупроводника // *ЖЭТФ*, **62**(3)**,** сс. 1156-1165 (1972).

[12] Yu. Stadnyk, V.A. Romaka, M. Shelyapina et al. Impurity band effect on $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ conduction: Donor impurities // *J. Alloys Compd.*, **421**, pp. 19-23 (2006).

[13] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников.* Наука, М. 416 с. (1979).

Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, A.M. Goryn', Yu.K. Gorelenko, N.O. Melnychenko

Effect of Heavily Doping by Er Acceptor Impurity on Electrical Properties of n-ZrNiSn Intermetallic Semiconductor

Ivan Franko National University of Lviv, Kyryl & Mephodiy Str., 6, 79005, Lviv, Ukraine

The crystal structure, temperature dependences of the resistivity, and thermopower, in reference to the pure copper, for the $Zr_{1-x}Er_xNiSn$ substituting solid solution (so called half-Heusler alloys) in a temperature range 80 – 380 K were investigated. It was determined that the Erbium atoms behaved as acceptor-like defects while Zirconium atoms were substituted in the ZrNiSn compound.

Key words: half-Heusler phases, intermetallic semiconductor, acceptor impurity, electro-conductivity, thermopower