

В.А. Ромака<sup>1,2</sup>, Л.П. Ромака<sup>3</sup>, Ю.В. Стадник<sup>3</sup>, А.М. Горинь<sup>3</sup>,  
В.Я. Крайовський<sup>1</sup>, І.М. Романів<sup>3</sup>, П.І. Гаранюк<sup>1</sup>

## Дослідження структурних, кінетичних та енергетичних властивостей напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}V_xNiSn$

<sup>1</sup>Національний університет “Львівська політехніка”, вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна,  
e-mail: [yromaka@lp.edu.ua](mailto:yromaka@lp.edu.ua);

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

<sup>3</sup>Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,  
e-mail: [lyubov.romaka@gmail.com](mailto:lyubov.romaka@gmail.com)

Досліджено особливості структурних, кінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  ( $x = 0 - 0,10$ ) в інтервалі температур 80 - 400 К. Показано, що уведення атомів V ( $r_V = 0,134$  нм) у структуру сполуки  $ZrNiSn$  шляхом заміщення Zr ( $r_Zr = 0,160$  нм) супроводжується неочікуваним збільшенням значень періоду елементарної комірки  $a(x)$   $Zr_{1-x}V_xNiSn$ , вказуючи на непрогнозовані структурні зміни. На основі аналізу швидкості руху рівня Фермі  $\Delta\epsilon_F/\Delta x$   $Zr_{1-x}V_xNiSn$  у напрямі зони провідності зроблено висновок про одночасне генерування у кристали структурних дефектів донорної та акцепторної природи (донорно-акцепторні пари) за невідомим механізмом, які породжують відповідні енергетичні рівні у забороненій зоні напівпровідника.

**Ключові слова:** твердий розчин, електропровідність, коефіцієнт термо-ерс, рівень Фермі.

Стаття постуила до редакції 24.01.2019; прийнята до друку 15.03.2019.

### Вступ

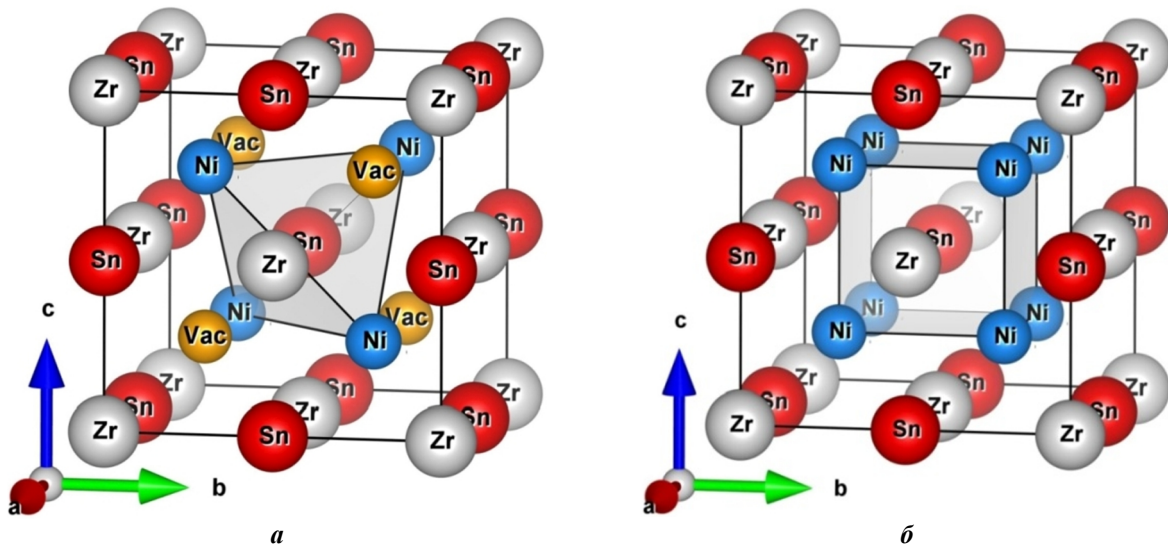
Важливість дослідження механізмів електропровідності термоелектричних матеріалів на основі інтерметалічних напівпровідників  $n$ - $ZrNiSn$ ,  $n$ - $HfNiSn$  та  $n$ - $TiNiSn$  пов'язана з тим, що термоелектричні матеріали на основі згаданих напівпровідників володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну, а оптимізація їхніх характеристик здійснюється відповідним легуванням [1, 2].

Кристалічна структура інтерметалічних напівпровідників досліджена давно. Проте, аналізуючи результати досліджень напівпровідникових твердих розчинів на основі напів-Гейслерових фаз ми виявили різницю (на порядки) між результатами експериментальних вимірювань, наприклад, значень електроопору і коефіцієнта термо-ерс та значеннями моделювання цих характеристик з розрахованої електронної структури. Зазначимо, що в основі розрахунку електронної структури будь-яким методом є коректна

побудова комірки Вігнера-Зейтца в оберненому просторі, яка є першою зоною Бріллюена [1]. Іншими словами, ступінь відповідності моделі кристалічної структури реальному стану просторового розташування атомів у вузлах решітки (або їхньої відсутності – вакансії) визначатиме ступінь відповідності характеристик напівпровідника, отриманих шляхом моделювання, результатам експериментальних вимірювань.

Що є причиною такої не прогнозованості та невідповідності?

Аналізуючи діаграму фазових рівноваг системи  $Zr-Ni-Sn$  автори [3] звернули увагу на те, що поряд зі сполукою  $ZrNiSn$  (фаза напів-Гейслера, пр. група  $F\bar{4}3m$ ) існує споріднена їй сполука  $ZrNi_2Sn$  (фаза Гейслера, пр. група  $Fm\bar{3}m$ ) [4]. Відсутність центра симетрії у  $ZrNiSn$  спричинена ковалентними зв'язками між атомами, що породжує напівпровідникові властивості, а також формує в елементарній комірці об'єм, що складає ~24 % від загального, незайнятий атомами (тетраедрична пустота) (рис. 1, а). Під терміном «спорідненість»



**Рис. 1.** Трансформація кристалічної структури сполуки  $ZrNiSn$  (а) в  $ZrNi_2Sn$  (б) при акумулюванні надлишкових атомів Ni у тетраедричних порожнинах структури (зайняття Vac атомами Ni).

розуміють наступне. Якщо припустити, що ці порожнини зайняті атоми найменшого розміру Ni і розглядати порожнину як вакансію (Vac) у позиції  $4d$  фази Гейслера, то заповнення атомами Ni позиції  $4d$  приведе до зміни симетрії і реалізації за певних концентрацій Ni сполуки  $ZrNi_2Sn$  (рис. 1, б).

У результаті комплексного дослідження кристалічної та електронної структур, термодинамічних, кінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  виявлено складні зміни у кристалічній та електронній структурах [5, 6], основу яких складає одночасне генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Показано, що в  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  енергетично доцільним є зайняття атомами Rh ( $4d^85s^1$ ) кристалографічної позиції  $4c$  атомів Ni ( $3d^84s^2$ ), що генерує структурні дефекти акцепторної природи (у Ni більше  $s$ -електронів) та породжує у забороненій зоні домішкову акцепторну зону  $\varepsilon_A^1$ . Одночасно частина витіснених атомів Ni акумулюється у тетраедричних порожнинах (вакансіях), генеруючи структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні з'являється глибока донорна зона  $\varepsilon_D^2$ .

Згідно попередніх досліджень встановлено, що структура базової сполуки  $ZrNiSn$  є неупорядкованою у результаті часткового, до  $\sim 1\%$  ( $z = 0,01$ ), зайняття атомами Ni ( $3d^84s^2$ ) позиції  $4a$  атомів Zr ( $4d^25s^2$ ), що генерує структурні дефекти донорної природи і відповідну донорну зону  $\varepsilon_D^1$  (у Ni більше  $d$ -електронів), а формула сполуки набере виду  $(Zr_{1-z}Ni_z)NiSn$  [3].

Останні дослідження напівпровідникових твердих розчинів  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  [7] та  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  [8] виявили невідомий раніше механізм генерування структурних дефектів донорної природи, який передбачає появу вакансій у позиції атомів Sn ( $4b$ ). Встановлено, що у випадку легування  $n$ - $TiNiSn$  та  $n$ - $ZrNiSn$  атомами Ga ( $4s^24p^1$ ) шляхом заміщення Sn ( $5s^25p^2$ ) в одній і тій же кристалографічній позиції  $4b$  одночасно генеруються як дефекти акцепторної природи (Ga володіє меншим числом  $p$ -електронів, ніж

Sn), так і донорної у вигляді вакансії у позиції атомів Sn, концентрація яких росте при збільшенні вмісту Ga, а напівпровідники стають сильно легованими та сильно компенсованими (СЛСКН) [9]. Такий, на перший погляд, неочікуваний результат є логічним, адже стійкість структури та принцип електронейтральності кристалів  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  та  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  за умови появи значного числа акцепторів ( $N_A^{Ga} \approx 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) забезпечується генеруванням структурних дефектів донорної природи, ефективний заряд яких є протилежним. У такому випадку, формули твердих розчинів набувають виду  $TiNiSn_{1-x-y}Ga_x$  та  $ZrNiSn_{1-x-y}Ga_x$  де  $y$  – концентрація вакансій у позиції  $4b$  атомів Sn.

У даному контексті виникає запитання, чому у випадку введення у сполуку  $ZrNiSn$  атомів Rh ( $r_{Rh} = 0,134 \text{ нм}$ ) частина атомів найменшого розміру Ni ( $r_{Ni} = 0,124 \text{ нм}$ ) займає тетраедричні порожнини, генеруючи донори, а у випадку введення атомів Ga ( $r_{Ga} = 0,141 \text{ нм}$ ) цей механізм не ідентифіковано? Розмірний, зарядовий чи інші фактори визначають спосіб генерування структурних дефектів у напівпровідникових твердих розчинах на основі напів-Гейслерових фаз, формуючи електронну структуру та механізми електропровідності?

Пошуку відповідей на поставлені питання присвячено перший експериментальний етап дослідження механізмів генерування структурних дефектів у  $n$ - $ZrNiSn$  при легуванні атомами V ( $r_V = 0,134 \text{ нм}$ ) шляхом заміщення Zr. Оскільки атом V ( $3d^24s^2$ ) містить на один  $d$ -електрон більше, ніж Zr, то у  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  повинні генеруватися структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні мав би з'явитися відповідний домішковий донорний рівень. Зауважимо, що атомні радіуси Rh та V є однаковими, однак різним є спосіб їхнього введення у матрицю сполуки.

## I. Методики дослідження

Зразки твердого розчину  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  синтезовано

шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента не менше 99,9 мас. %) в електродуговій печі в інертній атмосфері з наступним гомогенізуючим відпалюванням впродовж 720 год за температури 1073 К. Рентгенофазовий аналіз зразків проводили з використанням дифрактометра DRON-4.0 (FeK $\alpha$ -випромінювання). Для розрахунку кристалографічних параметрів використовували комплекс програм Fullprof [10]. Хімічний та фазовий склад зразків контролювали за допомогою металографічного аналізу (скануючий електронний мікроскоп РЕММА-102-02). Для зразків твердого розчину Zr<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>NiSn вимірювали температурні і концентраційні залежності питомого електроопору ( $\rho$ ), коефіцієнта термо-ерс ( $\alpha$ ) відносно міді в інтервалі температур  $T = 80 - 400$  К та концентрацій  $N_D^V \approx 3,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0,005$ ) ÷  $1,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0,10$ ).

## II. Дослідження кристалографічних характеристик Zr<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>NiSn

Рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми зразків Zr<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>NiSn індексуються у структурному типі MgAgAs (просторова група  $F-43m$ ) [4] і не містять слідів домішкових фаз. Мікросондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків показав їхню відповідність складу шихти. Оскільки атомний радіус V ( $r_V = 0,134$  нм) є меншим за такий у Zr ( $r_Zr = 0,160$  нм), очікувалося зменшення значень періоду елементарної комірки  $a(x)$  Zr<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>NiSn. Однак, результати структурних досліджень Zr<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>NiSn виявили чітку тенденцію до росту  $a(x)$  (рис. 2) щонайменше до значень  $x = 0,07$ .

Така поведінка періоду елементарної комірки  $a(x)$  Zr<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>NiSn виявилася неочікуваною, а уточнення кристалічної структури внаслідок незначного вмісту домішки, концентрація якої є далеко за межами точності приладу, не дало однозначної відповіді на спосіб входження атомів V у матрицю сполуки ZrNiSn. Цей експериментальний результат є першою важливою ознакою того, що у

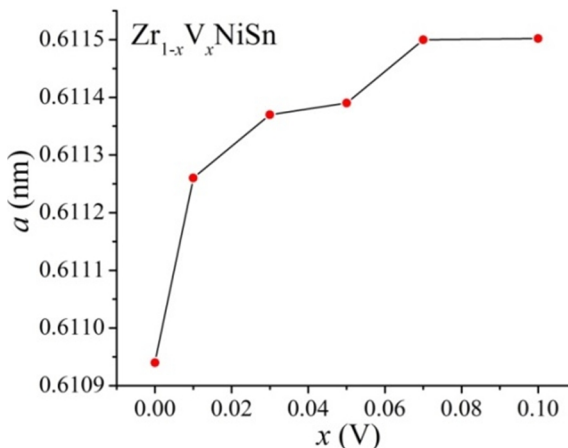


Рис. 2. Зміна значень періоду елементарної комірки  $a(x)$  Zr<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>NiSn.

структурі напівпровідника Zr<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>NiSn відбуваються зміни, які нами не передбачалися і які будуть джерелом структурних дефектів, що визначатимуть його властивості. Той факт, що у концентраційному діапазоні  $x = 0,07 - 0,10$  значення періоду не змінювалося, може свідчити про обмежену розчинність V у матриці напівпровідника, що може спричинити появу незначної кількості металічної фази, яку ми не ідентифікували.

Ріст залежності  $a(x)$  Zr<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>NiSn можливий, наприклад, за умови неочікуваного зайняття атомами V кристалографічної позиції 4c менших за розміром атомів Ni ( $r_{Ni} = 0,124$  нм). У такому разі у кристалографічній позиції 4c будуть генеруватися структурні дефекти акцепторної природи, оскільки у Ni ( $3d^84s^2$ ) більше 3d-електронів, ніж у V ( $3d^34s^2$ ). З іншого боку, у разі зайняття витісненими атомами Ni тетраедричних пустот структури, як це було у випадку ZrNi<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>Sn [5, 6], у кристалі генеруватимуться також структурні дефекти донорної природи. Як результат, отримані зразки Zr<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>NiSn будуть СЛСКН [9].

## III. Дослідження кінетичних та енергетичних характеристик Zr<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>NiSn

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору  $\rho$  та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$  Zr<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>NiSn наведені на рис. 3 та 4.

Залежності  $\ln\rho(1/T)$  та  $\alpha(1/T)$  Zr<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>NiSn (рис. 3) є типовими для сильно легованих та сильно компенсованих напівпровідників [9], а наявні активаційні ділянки вказують на кілька механізмів переносу заряду. Такими механізмами є активація носіїв струму з рівня Фермі  $\epsilon_F$  у зони неперервних енергій (високі температури) та стрибова провідність по енергетичних станах, близьких до рівня Фермі  $\epsilon_F$  (низькі температури). Залежності  $\ln\rho(1/T)$  Zr<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>NiSn описує відоме співвідношення [9]:

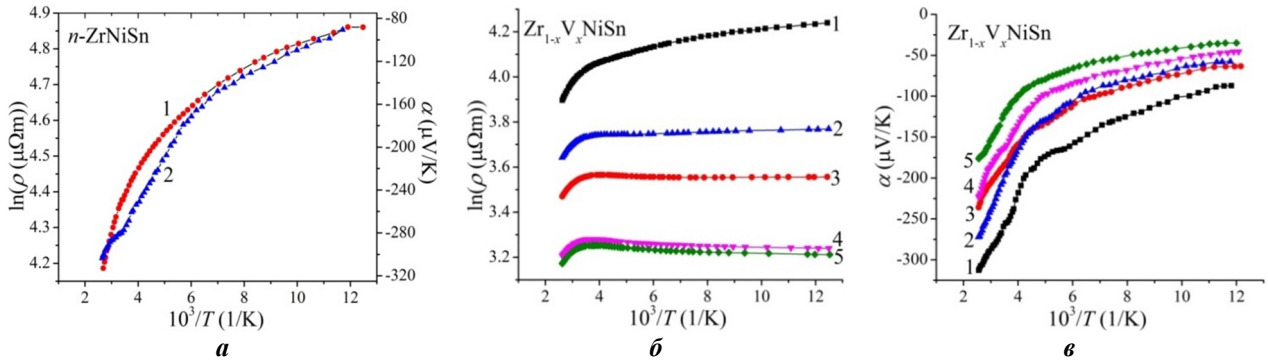
$$r^{-1}(T) = r_1^{-1} \exp\left(-\frac{e_1 r}{k_B T}\right) + r_3^{-1} \left(-\frac{e_3 r}{k_B T}\right) \quad (1)$$

де перший член за високих температур описує активацію носіїв струму  $\epsilon_1^p$  з рівня Фермі  $\epsilon_F$  на рівні протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибоку провідність  $\epsilon_3^p$ .

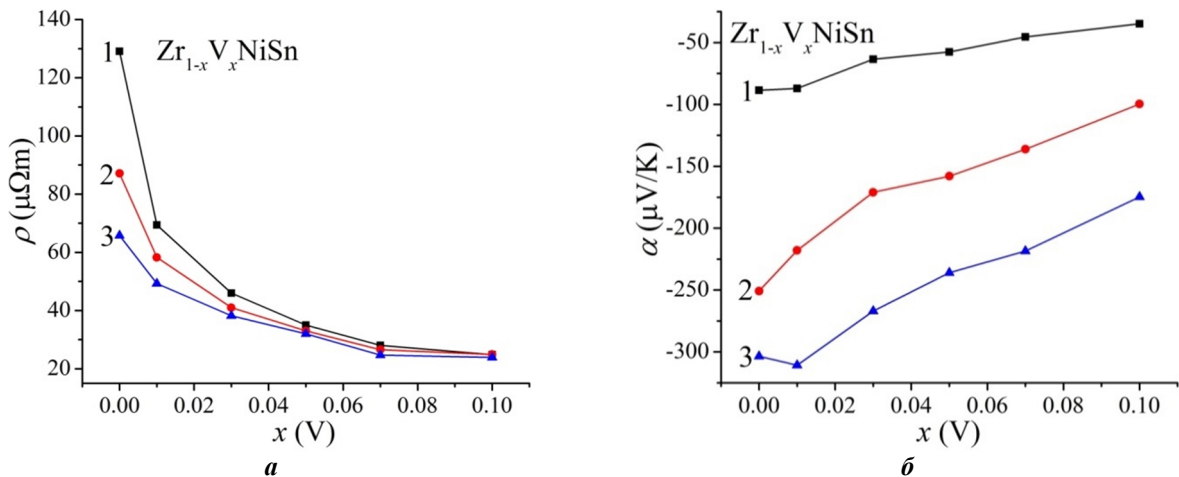
Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(1/T)$  Zr<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>NiSn описуються залежністю [11]:

$$a = \frac{k_B}{e} \left( \frac{e_i^a}{k_B T} - g + 1 \right) \quad (2)$$

де  $\gamma$  – параметр, що залежить від механізмів розсіювання. З високотемпературних ділянок залежностей  $\alpha(1/T)$  обчислено значення енергії активації  $\epsilon_1^a$ , які пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій, а з низькотемпературних – значення енергій активації  $\epsilon_3^a$ , які пропорційні амплітуді модуляції



**Рис. 3.** Температурні залежності питомого електроопору  $\ln\rho(1/T)$  (1) та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(1/T)$  (2)  $n\text{-ZrNiSn}$  (а) та  $\ln\rho(1/T)$  (б) і  $\alpha(1/T)$  (в)  $\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$ : 1 –  $x = 0,01$ ; 2 –  $x = 0,03$ ; 3 –  $x = 0,05$ ; 4 –  $x = 0,07$ ; 5 –  $x = 0,10$ .



**Рис. 4.** Зміна значень питомого електроопору  $\rho(x)$  (а) та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x)$  (б)  $\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$  за різних температур: 1 –  $T = 80$  К; 2 –  $T = 250$  К; 3 –  $T = 380$  К.

дрібномасштабної флуктуації СЛКН [1, 9].

З високотемпературної ділянки залежності  $\ln\rho(1/T)$  нелегованого напівпровідника  $n\text{-ZrNiSn}$  (рис. 3, а) обчислено значення енергії активації електронів з донорної зони  $\varepsilon_D^1$  на рівень протікання зони провідності  $\varepsilon_1^p = 97,6$  меВ. Про те, що має місце саме активація електронів у зону провідності свідчать від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс  $n\text{-ZrNiSn}$  за усіх температур. Оскільки рівень Фермі  $\varepsilon_F$  фіксований на донорній зоні  $\varepsilon_D^1$ , то обчислене значення енергії активації електронів  $\varepsilon_1^p$  відображає глибину залягання рівня Фермі  $\varepsilon_F$  відносно краю зони провідності. Отриманий результат співпадає з раніше отриманим [1]. Наявність низькотемпературної активації на залежності  $\ln\rho(1/T)$  вказує на існування стрибкової провідності по енергетичних станах донорної зони  $\varepsilon_D^1$  з енергією активації  $\varepsilon_3^p = 11,9$  меВ. У свою чергу, з високо- та низькотемпературних ділянок залежності  $\alpha(1/T)$  обчислені значення енергій активації  $\varepsilon_1^a = 83,8$  меВ та  $\varepsilon_3^a = 11,5$  меВ, відповідно. Оскільки значення енергії активації  $\varepsilon_1^a$  відображає амплітуду модуляції зон неперервних енергій  $n\text{-ZrNiSn}$  [1,9], то близькі значення  $\varepsilon_1^a$  та  $\varepsilon_1^p$  є ознакою сильної компенсації напівпровідника.

Уведення домішкових атомів V у структуру сполуки  $\text{ZrNiSn}$  супроводжується зміною як характеру поведінки залежностей  $\ln\rho(1/T)$  та  $\alpha(1/T)$ , так і значень питомого електроопору та коефіцієнта термо-ерс (рис. 3, 4). Оскільки заміщення атомів Zr

на V повинно генерувати у кристалі  $\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$  структурні дефекти донорної природи, то збільшення концентрації вільних електронів має привести до зменшення значень питомого електроопору  $\rho(x, T)$ , що і слідує з рис. 4а. При цьому знак коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x, T)$   $\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$  залишається від'ємним за усіх концентрацій та температур (рис. 4, б).

Як зазначено вище, структура  $\text{ZrNiSn}$  є неупорядкованою через часткове зайняття атомами Ni позиції Zr (4а), що генерує структурні дефекти донорної природи. Дослідження структури напівпровідникових твердих розчинів, зокрема,  $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$  (R – атоми рідкісноземельних металів),  $\text{ZrNi}_{1-x}\text{M}_x\text{Sn}$ , де M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Ru тощо, показали [1], що за концентрації  $x \approx 0,01$  всі атоми Ni покидають позицію 4а: структура упорядковується, а дефекти донорної природи «заліковуються». Таким чином, у випадку  $\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$  на ділянці концентрацій  $x = 0 - 0,01$  відбувається динамічна зміна співвідношення донорів та акцепторів (ступінь компенсації) через:

- ріст концентрації електронів через появу домішкової донорної зони  $\varepsilon_D^2$  та збільшення числа донорів при заміщенні атомів Zr на V;

- зменшення концентрації електронів через зникнення домішкової донорної зони  $\varepsilon_D^1$  при упорядкуванні структури  $\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSn}$  у результаті витіснення атомів Ni з позиції 4а атомів Zr («заліковування» дефектів донорної природи).



За більших концентрацій V ( $x > 0,01$ ) у напівпровіднику повинні генеруватися лише структурні дефекти донорної природи, що приведе до росту концентрації електронів та зменшення значень питомого електроопору  $\rho(x, T)$ , що ми і спостерігаємо на рис. 3, а та 4, а.

Наявність високотемпературних активаційних ділянок на залежностях  $\ln\rho(1/T)$   $Zr_{1-x}V_xNiSn$  навіть за «гігантських» концентрацій донорної домішки ( $N_D^V \approx 1,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  для  $x = 0,10$ ) (рис. 3, б) та від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x, T)$  засвідчують, що рівень Фермі  $\varepsilon_F$  знаходиться у забороненій зоні біля дна зони провідності. Цей експериментальний факт є другою важливою ознакою того, що у напівпровіднику  $Zr_{1-x}V_xNiSn$ , окрім донорів, з'являються структурні дефекти акцепторної природи за невідомим механізмом, які компенсують донори (захоплюють вільні електрони, зменшуючи їхню концентрацію), що сповільнює рух рівня Фермі  $\varepsilon_F$  до зони провідності.

Нагадаємо, що легування  $n$ - $ZrNiSn$ , наприклад, донорною домішкою Sb ( $4d^{10}5s^25p^3$ ) шляхом заміщення Sn ( $4d^{10}5s^25p^2$ ) приводило до швидкого дрейфу рівня Фермі  $\varepsilon_F$  до зони провідності та її перетину за концентрації Sb  $x \approx 0,02$ , що супроводжувалося металізацією провідності  $ZrNiSn_{1-x}Sb_x$  [1]. У нашому випадку  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  металізації провідності (зникнення активаційних ділянок на залежностях  $\ln\rho(1/T)$ ) не спостерігається за усіх температур та концентрацій.

З іншого боку, наявність високотемпературних активаційних ділянок на залежностях  $\ln\rho(1/T)$   $Zr_{1-x}V_xNiSn$  (рис. 3, б) дозволяє обчислити значення енергії активації електронів  $\varepsilon_1^p(x)$  з рівня Фермі  $\varepsilon_F$  на край рухливості зони провідності і прослідкувати динаміку положення рівня Фермі  $\varepsilon_F$  у забороненій зоні напівпровідника. З активаційних ділянок  $\alpha(1/T)$  можемо отримати інформацію щодо зміни ступеню компенсації  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  шляхом обчислення значень енергії активації  $\varepsilon_1^a$ , які пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій СЛКН.

На рис. 5 наведено зміну значень енергій активації  $\varepsilon_1^p(x)$  та  $\varepsilon_1^a(x)$   $Zr_{1-x}V_xNiSn$ . За найменшої

концентрації домішки  $Zr_{1-x}V_xNiSn$ ,  $x = 0,01$ , рівень Фермі  $\varepsilon_F$  зі швидкістю  $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 77,8 \text{ меВ}/\%V$  стрімко наблизився до рівня протікання зони провідності на відстань 19,8 меВ, тоді як у  $n$ - $ZrNiSn$  він знаходився на відстані 97,6 меВ. І це при тому, що на цій концентраційній ділянці відбувалося зменшення концентрації електронів через зникнення домішкової донорної зони  $\varepsilon_D^1$  при упорядкуванні структури  $Zr_{1-x}V_xNiSn$ , що мало би гальмувати рух рівня Фермі  $\varepsilon_F$  у напрямі зони провідності. З такою ж швидкістю рухався рівень Фермі  $\varepsilon_F$  до рівня протікання зони провідності у випадку легування  $n$ - $ZrNiSn$  донорною домішкою Sb [1].

Однак, за більших концентрацій V відбувається стрімке зменшення швидкості руху рівня Фермі  $\varepsilon_F$  у напрямі зони провідності. Так, на ділянці концентрацій  $x = 0,01 - 0,03$  швидкість руху рівня Фермі  $\varepsilon_F$  становить  $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 2,2 \text{ меВ}/\%V$ , а на ділянці  $x = 0,03 - 0,10$  стає ще меншою і становить  $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 0,7 \text{ меВ}/\%V$ . Оскільки концентрація домішкових атомів V, які повинні генерувати донори, вводиться у матрицю напівпровідника  $n$ - $ZrNiS$  за лінійним законом, то за таким же законом мав би рухатися рівень Фермі  $\varepsilon_F$  до рівня протікання зони провідності  $Zr_{1-x}V_xNiSn$ . Що є причиною «гальмування» цього руху?

З точки зору фізики напівпровідників це можливо лише за умови одночасного з донорами генерування акцепторів за поки невідомим механізмом. Таким чином, експериментально отриманий результат є третім незаперечним фактором, який засвідчує появу у  $Zr_{1-x}V_xNiSn$ , окрім донорів, певного числа акцепторів, швидкість генерування яких поступається швидкості генерування донорів, оскільки рівень Фермі  $\varepsilon_F$  все ж наближається до рівня протікання зони провідності, на що вказують від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс.

Даний висновок узгоджується з результатами зміни значень енергії активації  $\varepsilon_1^a(x)$   $Zr_{1-x}V_xNiSn$ ,  $x \geq 0,01$  (рис. 5, б), яка відображає ступінь компенсації напівпровідника. Оскільки залежність  $\varepsilon_1^a(x)$  відображає співвідношення іонізованих акцепторів та донорів, то за умови від'ємного знаку

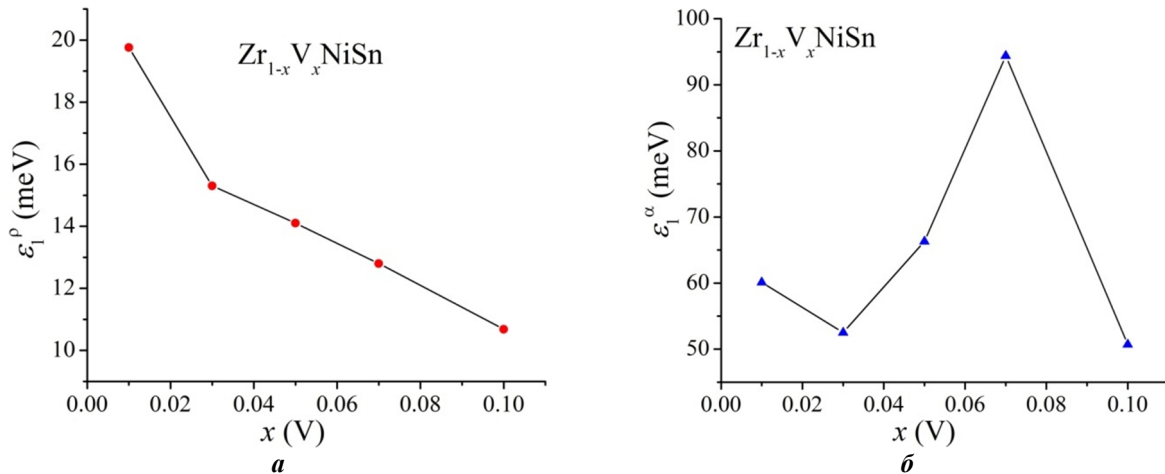


Рис. 5. Зміна значень енергій активації  $\varepsilon_1^p(x)$  (а) та  $\varepsilon_1^a(x)$  (б)  $Zr_{1-x}V_xNiSn$ .

коефіцієнта термо-ерс загальне число донорів у  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  переважає число акцепторів. І чим більшим є це переважання, тим меншими є ступінь компенсації і значення  $\varepsilon_1^a(x)$ .

Так, у  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  спочатку має місце зменшення ступеню компенсації, на що вказує зменшення значень енергії активації від  $\varepsilon_1^a(x=0) = 83,8$  меВ до  $\varepsilon_1^a(x=0,01) = 60,1$  меВ та  $\varepsilon_1^a(x=0,03) = 52,5$  меВ. Таке зменшення значень  $\varepsilon_1^a(x)$ , як і швидкість руху рівня Фермі  $\varepsilon_F$  до зони провідності, також є нелінійним. Однак, вже за концентрації  $x > 0,03$  залежність  $\varepsilon_1^a(x)$  стрімко зростає, досягає максимуму за  $x = 0,07$ , показуючи, що у кристалі генеруються акцептори з більшою швидкістю, ніж донори (однак загальне число іонізованих донорів все ж переважає кількість іонізованих акцепторів). Отриманий результат є додатковим фактором, який вказує на одночасне генерування у  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  акцепторів та донорів. Ми вважаємо, що в силу структурних досліджень значення енергії активації  $\varepsilon_1^a(x=0,10) = 50,7$  меВ не може вважатися таким, що відповідає реальному стану у напівпровіднику через можливе шунтування струму каналами другої фази.

Таким чином, наведені експериментальні результати кінетичних та енергетичних досліджень підтвердили прогнозований складний характер входження атомів V у матрицю напівпровідника  $Zr_{1-x}V_xNiSn$ , на що вказувало неочікуване збільшення значень періоду елементарної комірки  $a(x)$  (рис. 2). Елементарний аналіз показує, що досягти, з одного боку, збільшення значень періоду елементарної комірки  $a(x)$ , а з іншого, появи акцепторів у  $Zr_{1-x}V_xNiSn$ , можна лише за умови часткового зайняття атомами V кристалографічної позиції 4c менших за розміром атомів Ni ( $r_{Ni} = 0,124$  нм). Якщо ж витіснені атоми Ni займатимуть тетраедричні порожнини структури, як це було у випадку  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  [5, 6], то в  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  генеруватимуться також

структурні дефекти донорної природи.

Наведені міркування вимагають підтвердження розрахунками електронної структури для різних варіантів просторового розташування атомів у матриці напівпровідника, які покажуть рух рівня Фермі  $\varepsilon_F$ . Співставлення результатів розрахунків з описаними вище експериментально отриманими і дасть остаточну відповідь про механізм входження атомів V у структуру  $n$ - $ZrNiSn$ . Саме це буде предметом наших наступних досліджень.

## Висновки

Таким чином, на основі наведених результатів можемо припустити, що в  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  для забезпечення стійкості структури та принципу електронейтральності одночасно генеруються як структурні дефекти акцепторної природи, так і донорної (ефективний заряд яких є протилежним), концентрація яких росте при збільшенні вмісту V. Встановлення механізмів генерування акцепторів та донорів вимагає додаткових досліджень напівпровідникового твердого розчину  $Zr_{1-x}V_xNiSn$ , чому буде присвячена наша наступна робота.

**Ромака В.А.** – професор, д.т.н., к.ф.-м.н.  
**Ромака Л.П.** - к.х.н., провідний науковий співробітник;  
**Стадник Ю.В.** - к.х.н., провідний науковий співробітник;  
**Горинь А.М.** - к.х.н., старший науковий співробітник;  
**Крайовський В.Я.** - к.т.н., доцент, проректор;  
**Романів І.М.** – аспірант;  
**Гаранюк П.І.** - к.т.н., доцент.

- [1] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник, Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування (видавництво Львівської політехніки, Львів, 2011).
- [2] Л.И. Анатычук, Термоэлементы и термоэлектрические устройства (Наукова думка, Київ, 1979).
- [3] V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, V. Krayovsky, Intermetallics 35, 45 (2013). (DOI:doi.org/10.1016/j.intermet.2012.11.022).
- [4] В.В. Ромака, Л.П. Ромака, В.Я. Крайовський, Ю.В. Стадник, Станіди рідкісноземельних та перехідних металів (видавництво Львівської політехніки, Львів, 2015).
- [5] Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.А.Ромака, А.М. Горинь, В.Я. Крайовський, ФХТТ, 19 (№1), 21 (2018). (DOI:doi: 10.15330/pcss.19.1.21-28).
- [6] Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.В. Ромака, П.-Ф. Рогль, В.А. Ромака, А.М. Горинь, ФХТТ 19(2), 151 (2018). (DOI:doi: 10.15330/pcss.19.2.151-158).
- [7] В.А. Ромака, P. Rogl, Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.Я. Крайовський, Д. Качаровський, А.М. Горинь, Термоелектрика 3, 24 (2016).
- [8] Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.А.Ромака, А.М. Горинь, П.-Ф. Рогль, В.Я. Крайовський, З.М. Рикавець, ФХТТ 18 (1), 41 (2017). (DOI:doi: 10.15330/pcss.18.1.41-48).
- [9] В. I. Shklovskii and A. L. Efros, Electronic Properties of Doped Semiconductors (Springer, NY, 1984).
- [10] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7, 378-381, 118 (2001).
- [11] Н. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах (Мир, Москва, 1982).

V.A. Romaka<sup>1,2</sup>, L.P. Romaka<sup>3</sup>, Yu.V. Stadnyk<sup>3</sup>, A.M. Horyn<sup>3</sup>,  
V.Ya. Krayovsky<sup>1</sup>, I.M. Romaniv<sup>3</sup>, P.I. Garanuyk<sup>1</sup>

## Investigation of structural, electrokinetic and energy state properties of the semiconductive $Zr_{1-x}V_xNiSn$ solid solution

<sup>1</sup>Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics National Academy of Sciences of Ukraine, 3-b, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine, e-mail: [vromaka@polynet.lviv.ua](mailto:vromaka@polynet.lviv.ua);

<sup>2</sup>National University "Lvivska Politechnika", 12, S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine;

<sup>3</sup>Ivan Franko National University of Lviv, 6, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine, e-mail: [lyubov.romaka@gmail.com](mailto:lyubov.romaka@gmail.com)

Structural, electrokinetic and energy state characteristics of the  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  semiconductive solid solution ( $x = 0 - 0.10$ ) were investigated in the temperature interval 80 – 400 K. It was shown that doping of the  $ZrNiSn$  compound by V atoms ( $r_V = 0.134$  nm) due to substitution of Zr ( $r_{Zr} = 0.160$  nm) results in increase of lattice parameter  $a(x)$  of  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  indicating unforecast structural change. Based on analysis of the motion rate of the Fermi level  $\Delta\varepsilon_F/\Delta x$  for  $Zr_{1-x}V_xNiSn$  in direction of the conduction band it was concluded about simultaneous generation of the structural defects of the donor and acceptor nature (donor-acceptor pairs) by unknown mechanism and creation of the corresponding energy levels in the band gap of the semiconductor.

**Keywords:** solid solution, electrical conductivity, thermopower coefficient, Fermi level.