

# Особенности перехода проводимости металл–диэлектрик в узкощелевых полупроводниках структурного типа MgAgAs

© В.А. Ромака, Ю.В. Стаднык\*,<sup>¶</sup>, М.Г. Шеляпина<sup>+</sup>, Д. Фрушарт<sup>‡</sup>, В.Ф. Чекурин, Л.П. Ромака\*, Ю.К. Гореленко\*

Институт прикладных проблем математики и механики им. Я. Пидстрыгача Национальной академии наук Украины, 79053 Львов, Украина

\*Львовский национальный университет им. И. Франко, 79005 Львов, Украина

<sup>+</sup>Институт физики им. И.В. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Санкт-Петербург, Россия

<sup>‡</sup>Лаборатория кристаллографии Национального центра научных исследований, 38042 Гренобль, Франция

(Получена 2 марта 2005 г. Принята к печати 18 апреля 2005 г.)

Определена роль примесной акцепторной зоны в проводимости легированного и компенсированного полупроводника ZrNiSn. Предложена модель перестройки примесной зоны при легировании полупроводника акцепторными примесями. Рассчитана электронная структура твердого раствора  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ . Впервые выявлены осцилляции магнитной восприимчивости вблизи перехода диэлектрик–металл при изменении состава  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ , который мы связываем с переходом Андерсона. Наблюдаемые осцилляции являются проявлением кулоновской щели примесной зоны при изменении степени легирования и компенсации полупроводника.

PACS: 71.30.+n, 71.28.+d, 72.20.Pa, 72.20.-i, 75.20.-g

## 1. Введение

В предлагаемой работе мы продолжим изучение влияния примесей на кинетические характеристики интерметаллических соединений структурного типа MgAgAs, в частности узкощелевых полупроводников MeNiSn (Me = Ti, Zr, Hf), которые сегодня являются одними из наиболее перспективных и исследуемых термоэлектрических материалов [1–5], а также проследим за динамикой изменения электронной структуры ZrNiSn при легировании акцепторными примесями.

Первые исследования по изучению структурных, электрических, оптических, гальваномагнитных свойств и удельной теплоемкости соединений MeNiSn зафиксировали появление нового класса узкощелевых полупроводников с  $E_g \approx 0.12–0.3$  эВ [6–9].

В работе [10] предложена модель зонной структуры полупроводника ZrNiSn. Уже ранние экспериментальные и теоретические исследования соединений MeNiSn показали их перспективность как термоэлектрических материалов. Эмпирическим путем было установлено, что значения коэффициента термоэдс для твердых растворов замещения значительно превосходят значения коэффициента для базовых соединений [11–14]. Однако объяснений этого экспериментального факта авторы не предлагают. Именно это определило направление наших исследований — изучение влияния легирования MeNiSn акцепторными и донорными примесями различных концентраций и разными способами.

Предлагаемая работа посвящена изучению поведения электропроводности, коэффициента Зеебека, магнитной

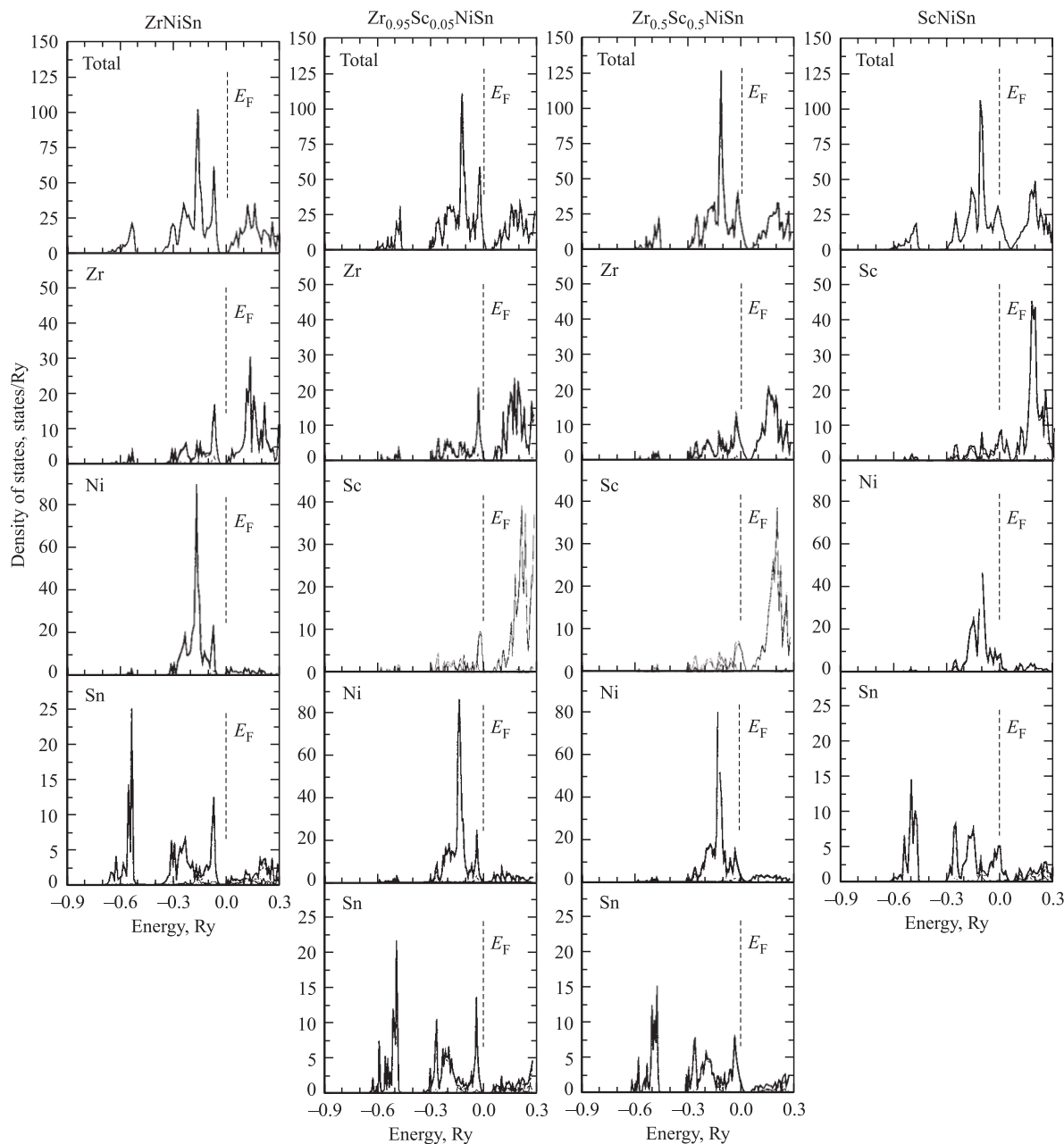
восприимчивости  $n$ -ZrNiSn при легировании акцепторными примесями различных концентраций ( $N_A$ ) путем замены Zr ( $4d^25s^2$ ) на Sc ( $3d^14s^2$ ) в кристаллической структуре соединения ZrNiSn и создания твердого раствора замещения  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ . При этом концентрация акцепторов изменялась от  $N_A = 3.5 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup> при  $x = 0.02$  до  $N_A = 5.3 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup> при  $x = 0.3$ .

Можно предположить, что в зонной структуре сильно легированного и компенсированного полупроводника, кроме разупорядочений, вызванных особенностями кристаллической структуры [15], существенным должно быть разупорядочение, вызванное крупномасштабными флуктуациями заряженных примесей ( $10^{19}–10^{21}$  см<sup>-3</sup>) [16]. Разупорядочение независимо от природы приводит к появлению как в запрещенной зоне, так и в зоне непрерывных энергий локализованных состояний, разделенных порогом подвижности, что также должно существенно влиять на явления переноса [17].

## 2. Методика эксперимента

Образцы твердых растворов  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  были получены методом электродуговой плавки исходных компонентов на медном водоохлаждаемом поде в атмосфере очищенного аргона. Далее сплавы подвергались гомогенизирующему отжигу при 1070 К на протяжении 720 ч в вакуумированных кварцевых ампулах. Рентгеновский фазовый анализ проводился на дифрактометрах ДРОН-2.0 (FeK $\alpha$ -излучение) и HZG-4A (CuK $\alpha$ -излучение). Расчет параметров решеток и уточнение кристаллической структуры осуществлялись при помощи комплекса про-

<sup>¶</sup> E-mail: stadnyk\_yuriy@franko.lviv.ua



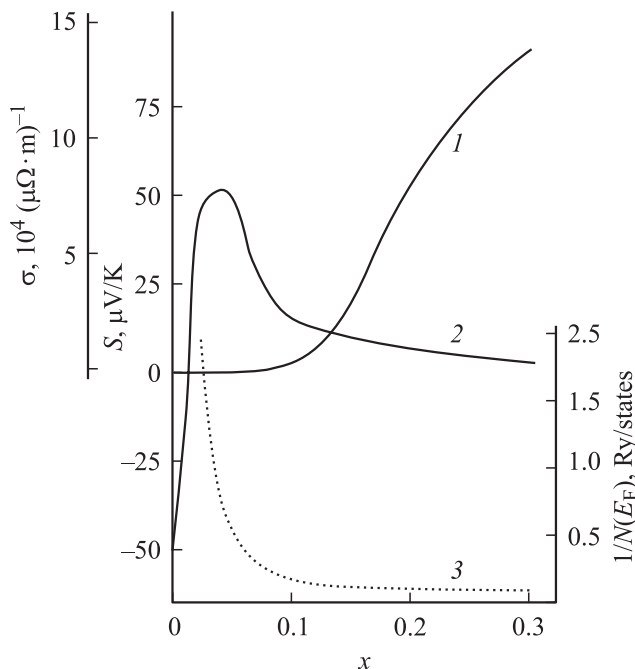
**Рис. 1.** Распределение плотности состояний для каждого из компонентов и суммарное распределение для твердого раствора  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ .

грамм CSD [18]. Рентгеновский фазовый анализ подтвердил, что все исследуемые образцы  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  с  $x = 0-0.3$  являются однофазными и кристаллизуются в структурном типе MgAgAs (кубическая сингония, пространственная группа  $F\bar{4}3m$ ). Расчеты кристаллической структуры для фаз  $Zr_{0.98}Sc_{0.02}NiSn$  и  $Zr_{0.92}Sc_{0.08}NiSn$  показали, что распределение атомов в исследуемых образцах соответствует структурному типу MgAgAs, в котором положения  $4(d) \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$  статистически заняты атомами Zr + Sc [15]. Удельное сопротивление  $\rho$ , коэффициент Зеебека  $S$  по отношению к меди и магнитная восприимчивость  $\chi$  (метод Фарадея) были измерены

в области температур 80–380 К. Расчет электронной структуры  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  осуществлялся методом ККР (функций Грина) в приближении когерентного потенциала [19].

### 3. Расчет электронной структуры твердого раствора $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$

На рис. 1 приведены результаты расчетов электронной плотности отдельно для каждого из компонентов твердых растворов  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  и суммарное распределение



**Рис. 2.** Зависимости проводимости  $\sigma$  (1), коэффициента Зеебека  $S$  (2) и расчетной плотности состояний на уровне Ферми (3) от состава твердого раствора  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  при 80 К.

для разных значений  $x$ . Видно, что  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  является узкощелевым полупроводником и  $E_g$  практически не зависит от состава. Этот вывод согласуется как с результатами экспериментов [2–14], так и расчетов методом псевдопотенциала [20,21]. Проводимость полупроводника при этом должна носить активационный характер. Замена Zr на Sc, не изменяя наблюдаемые формы распределения электронной плотности, приводит к дрейфу уровня Ферми  $E_F$  в направлении валентной зоны ( $E_V$ ). При  $x = 0.5$  уровень Ферми находится в валентной зоне. При этом проводимость полупроводника будет носить металлический характер и определяться свободными дырками валентной зоны. Таким образом, реализуется переход от активационной проводимости к металлической.

Для получения более рельефной картины дрейфа уровня Ферми сначала в направлении валентной зоны, а затем, начиная с некоторых концентраций акцепторных примесей, в валентной зоне мы провели расчет электронной структуры для гипотетического соединения  $ScNiSn$  со структурой типа  $MgAgAs$  (в действительности, соединение  $ScNiSn$  кристаллизуется в структурном типе  $TiNiSn$  — ромбическая сингония, пространственная группа  $Pnma$ ). Видно, что энергетической щели между  $E_F$  и  $E_V$  не наблюдается, а уровень Ферми фиксирован на пике плотности валентных  $d$ -электронов.

Расчет плотности состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  свидетельствует (рис. 2, кривая 3), что для малых концентраций акцепторных примесей плотность состояний

на уровне Ферми определяется  $d$ -электронами Zr с существенным вкладом  $d$ -состояний Sc. С увеличением  $N_A$  существенным становится вклад  $d$ -электронов Ni.

#### 4. Экспериментальные исследования $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$

Зависимости  $\rho(1/T)$  (рис. 3) для образцов с  $x \leq 0.15$  являются типичными для полупроводников и на них присутствуют активационные участки. Для  $x > 0.15$  активационные участки исчезают и зависимости приобретают металлический характер. В исследуемом интервале температур коэффициент Зеебека изменяется квазилинейно [11]. Зависимость  $S(T)$  в  $n$ - $ZrNiSn$  квазилинейна даже в интервале 1.8–20 К, где проводимость полупроводника  $\sigma \propto T^{-1/4}$  и имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка [10].

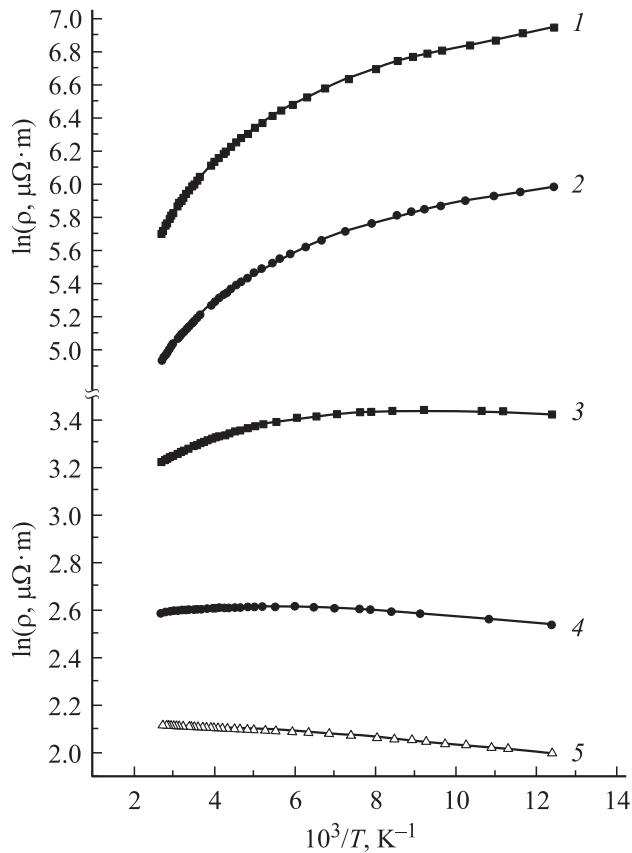
Легирование  $n$ - $ZrNiSn$  акцепторными примесями с  $N_A$ , превышающей концентрацию неконтролируемых донорных примесей (при условии ионизации акцепторов и доноров), должно привести к перекомпенсации полупроводника с  $n$ - на  $p$ -тип проводимости. Переход от электронного к дырочному типу проводимости с изменением состава полупроводникового твердого раствора  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ , а также резкое увеличение проводимости  $\sigma(x)$  при  $x > 0.10$  мы связываем с появлением и ростом концентрации свободных дырок, определяющих проводимость полупроводника для этих составов (см. рис. 2, кривая 1).

Исследования температурных зависимостей магнитной восприимчивости для образцов различных составов твердого раствора  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  призваны были подтвердить этот вывод. Приведенная на рис. 4 зависимость магнитной восприимчивости от состава  $\chi(x)$  для твердого раствора  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  при 80 К подтвердила наши предположения об определяющей роли свободных дырок в проводимости  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  для  $x > 0.15$ . Поведение  $\chi(x)$  для  $x < 0.15$  оказалось неожиданным (исследуемые образцы — парамагнетики Паули).

Осциллирующий характер зависимости  $\chi(x)$  в области концентраций  $x \lesssim 0.15$  отображает динамику перестройки примесной акцепторной зоны в результате изменения как степени компенсации, так и размеров зоны и ее положения по отношению к вершинам зон непрерывных энергий мы также наблюдали осциллирующее поведение  $\chi(x)$  в области промежуточных концентраций в полупроводниковом твердом растворе  $Ti_{1-x}Sc_xNiSn$ .

Резкое увеличение  $\chi(x)$  при изменении состава  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  от  $x = 0$  до  $x = 0.02$  очевидно и связано с ростом плотности состояний на уровне Ферми, фиксированном примесной зоной, поскольку степень легирования полупроводника акцепторной примесью является достаточной ( $N_A = 3.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) для перекомпенсации полупроводника с  $n$ - на  $p$ -тип проводимости.

Из активационных участков зависимостей  $\rho(1/T)$  получены значения энергий, которые мы связываем с



**Рис. 3.** Температурные зависимости удельного сопротивления твердого раствора  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  для различных значений  $x$ : 1 — 0.02, 2 — 0.05, 3 — 0.15, 4 — 0.20, 5 — 0.30.

активацией дырок как в делокализованные состояния валентной зоны ( $\varepsilon_1$ ), так и на порог подвижности ( $\varepsilon_2$ ) — с прыжками между состояниями по разные стороны от уровня Ферми, расположенного на минимуме плотности состояний, в кулоновской щели, разделяющей занятые и свободные состояния примесной зоны.

Как следует из рис. 4, при  $x > 0.08$  активация  $\varepsilon_2$  исчезает. Область спада  $\varepsilon_2(x)$  соответствует первому минимуму осцилляции  $\chi(x)$ . Уменьшение  $\varepsilon_2(x)$  мы связываем с движением уровня Ферми из вершины примесной акцепторной зоны в сторону валентной зоны (случай сильной компенсации полупроводника  $p$ -типа) ко дну примесной зоны (случай слабой компенсации) при увеличении концентрации акцепторной примеси  $N_A$ . Можно предположить, что в этой области концентраций кулоновская щель исчезает из-за заполнения всех состояний примесной зоны, а уровень Ферми располагается на дне примесной зоны (в минимуме плотности состояний).

Энергия активации  $\varepsilon_1$  линейно уменьшается от  $x = 0.02$  до  $x = 0.08$  (рис. 4, кривая 2). Уменьшение  $\varepsilon_1(x)$  в этой области концентраций имеет ту же природу, что и уменьшение  $\varepsilon_2(x)$ , и связано с движением уровня Ферми в сторону валентной зоны при увеличении  $N_A$ . Значения  $\varepsilon_2$  практически не изменяются в области кон-

центраций, где  $\chi(x)$  спадает к своему второму минимуму. Можно предположить, что в этом концентрационном интервале акцепторная зона соприкасается с валентной зоной, но уровень Ферми фиксирован порогом подвижности  $E_V$  на минимуме плотности состояний. Наконец, при составах  $x > 0.15$  ( $\varepsilon_1$  не наблюдается) рост зависимости  $\chi(x)$  связан с увеличением концентрации свободных дырок и плотности состояний на уровне Ферми ниже  $E_V$ .

Исходя из изложенного выше мы предлагаем модель перестройки примесной зоны полупроводникового твердого раствора  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ , легированного акцепторными примесями различных концентраций (рис. 5).

Известно, если порог подвижности  $E_V$  расположен ниже уровня Ферми  $E_F$ , то переход Андерсона наступает тогда, когда состав твердого раствора изменится таким образом, что величина  $E_V - E_F = \Delta E$  сменит знак [17].

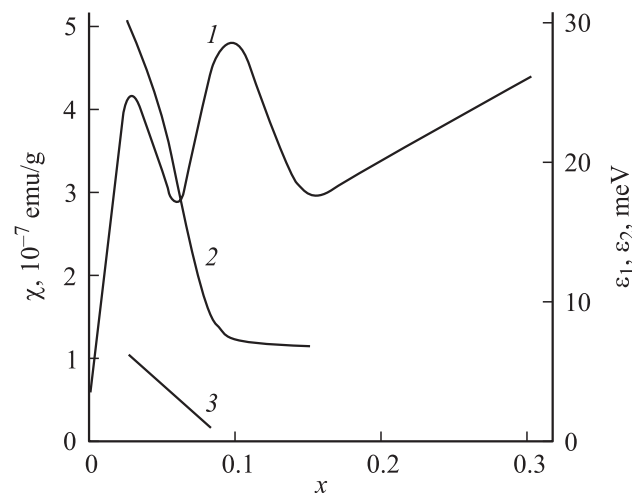
Сопоставив представленные данные с результатами работ [6–10], можем сделать три важных вывода:

а) при низких температурах  $n-Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  ( $x = 0$ ) является компенсированным полупроводником, проводимость носит прыжковый характер с переменной длиной прыжка, уровень Ферми  $E_F$  фиксирован в донорной зоне, расположенной в запрещенной зоне и  $E_V - E_F < 0$ ;

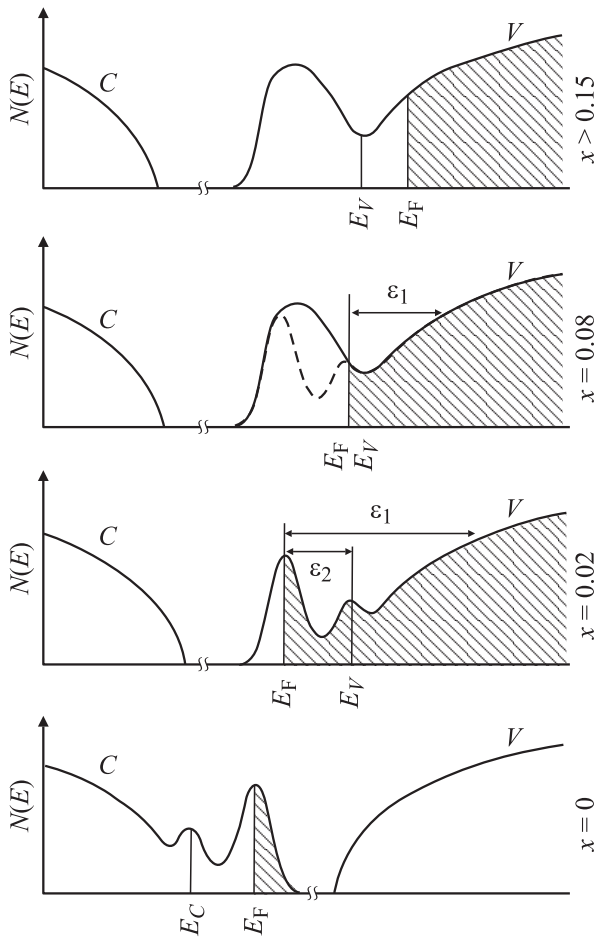
б) при низких температурах проводимость  $p-Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  ( $0.01 < x < 0.15$ ) носит активационный характер;

в) проводимость  $p-Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  при  $x > 0.15$  определяют свободные дырки, уровень Ферми располагается глубоко в валентной зоне и  $E_V - E_F > 0$ .

Таким образом, наблюдаемые осцилляции магнитной восприимчивости вблизи перехода проводимости металл–диэлектрик, который мы связываем с переходом Андерсона, связаны с проявлением кулоновской щели примесной зоны легированного и компенсированного полупроводника при прохождении уровня Ферми через



**Рис. 4.** Зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  (1), энергий активации  $\varepsilon_1$  (2) и  $\varepsilon_2$  (3) от состава твердого раствора при 80 К.



**Рис. 5.** Модель перестройки примесной акцепторной зоны полупроводникового твердого раствора  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ .

зону в результате изменения концентрации примеси и степени компенсации при изменении состава твердого раствора  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ .

## 5. Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований определена роль примесной акцепторной зоны в проводимости твердого раствора  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ . Между крайними рассмотренными значениями  $x$  в этом полупроводнике наблюдаются явления, которые связаны с перестройкой примесной зоны сначала при перекомпенсации полупроводника с  $n$ - на  $p$ -тип проводимости и далее, с увеличением концентрации акцепторов  $N_A$ , от состояния сильной к слабой компенсации примесной акцепторной зоны [16]. Логичным представляется вывод о том, что переходу Андерсона будет предшествовать металлизация проводимости в примесной зоне (переход Мотта) [17]. Но это вопрос будущих исследований.

Работа выполнена в рамках грантов Национальной академии наук Украины (№ 0102U000454) и Министерства образования и науки Украины (№ 0103U001887).

## Список литературы

- [1] S.J. Poon. *Adv. Phys.*, **41**, 303 (1992).
- [2] M.A. Kouacou, J. Pierre, R.V. Skolozdra. *J. Phys. B: Condens. Matter*, **7**, 7373 (1995).
- [3] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Buchert. *J. Phys. B: Condens. Matter*, **11**, 1697 (1999).
- [4] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G.P. Meisner. *Phys. Rev.* **59**, 8615 (1999).
- [5] J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R.V. Skolozdra, M.A. Kouacou. *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 1013 (1998).
- [6] Ф.Г. Алиев, Н.Б. Брандт, В.В. Козырьков, В.В. Мошчалков, Р.В. Сколоздра, Ю.В. Стаднык. *Письма ЖЭТФ*, **45**, 535 (1987).
- [7] Ф.Г. Алиев, Н.Б. Брандт, В.В. Козырьков, В.В. Мошчалков, Р.В. Сколоздра, Ю.В. Стаднык. *Физика низких температур*, **12**, 498 (1987).
- [8] Ф.Г. Алиев, Н.Б. Брандт, В.В. Козырьков, В.В. Мошчалков, Р.В. Сколоздра, Ю.В. Стаднык. *Письма ЖЭТФ*, **47**, 151 (1988).
- [9] F.G. Aliev, N.B. Brandt, V.V. Kozyrkov, V.V. Moshchalkov, V.V. Kozyrkov, R.V. Skolozdra, A.I. Belogorokhov. *J. Phys. B: Condens. Matter*, **75**, 167 (1989).
- [10] F.G. Aliev, V.V. Kozyrkov, V.V. Moshchalkov, R.V. Skolozdra, K. Durczewski. *J. Phys. B: Condens. Matter*, **80**, 353 (1990).
- [11] A. Horyn, O. Bodak, L. Romaka, Yu. Gorelenko, A. Tkachuk, V. Davydov, Yu. Stadnyk. *J. Alloys Comp.*, **363**, 10 (2004).
- [12] K. Kaczmarek, J. Pierre, J. Tobola, R.V. Skolozdra. *Phys. Rev. B*, **60**, 373 (1999).
- [13] Y. Kawaharada, K. Kurosaki, H. Muta, M. Uno, S. Ymanaka. *J. Alloys Comp.*, **384**, 308 (2004).
- [14] S. Katasuyama, H. Matsushima, M. Ito. *J. Alloys Comp.*, **385**, 232 (2004).
- [15] Р.В. Сколоздра. *Станниды переходных и редкоземельных элементов* (Львов, Мир, 1993).
- [16] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [17] Н. Мотт, Э. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982). [Пер. с англ.: N.F. Mott, E.A. Davis. *Electron processes in non-crystalline materials*(Oxford, Clarendon Press, 1979)].
- [18] L.G. Akselrud, Yu.N. Grin, P.Yu. Zavalii, V.K. Pecharsky, V.S. Fundamenskii. *12<sup>th</sup> Eur. Crystallographic Meeting. Collected Abstract* (М., Nauka, 1989) p. 155.
- [19] L. Romaka, Yu. Stadnyk, M.G. Shelyapina, V.S. Kasperovich, D. Fruchart, A. Horyn. *J. Alloys Comp.*, (2005) to be published.
- [20] S. Ogut, K.M. Rabe. *Phys. Rev. B*, **51**, 10 443 (1995).
- [21] A.J. Tobola, J. Pierre. *J. Alloys Comp.*, **296**, 243 (2004).

Редактор Т.А. Полянская

## A peculiarity in metal–insulator conductivity transition in narrow-gap MgAgAs structure type semiconductors

V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk\*, M.G. Shelyapina<sup>+</sup>,  
D. Fruchart<sup>‡</sup>, V.F. Chekurin, L.P. Romaka\*,  
Yu.K. Gorelenko\*

The Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems  
of Mechanics and Mathematics,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
79053 Lviv, Ukraine

\*Ivan Franko Lviv National University,  
79005 Lviv, Ukraine

<sup>+</sup>I.V. Fock Institute of Physics,  
St. Petersburg State University,  
198504 St. Petersburg, Russia

<sup>‡</sup>Laboratoire de Cristallographie, CNRS,  
38042 Grenoble, France

**Abstract** The impurity acceptor band role in the conductivity of doped and compensated MeNiSn (Me = Ti, Zr, Hf) semiconductors is determined. A scheme of the impurity band 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 experimentally observed for the first time. This transition relate to the Anderson transition. The oscillations observed confirm the existence of the Coulomb gap in the impurity band of semiconductors during the change of the doping level and compensation.