

Л.П. Ромака¹, Ю.В. Стадник¹, В.А.Ромака^{2,3}, А.М. Горинь¹,
П.-Ф. Рогль⁴, В.Я. Крайовський³, З.М. Рикавець³

Особливості структурних, кінетичних та енергетичних характеристик твердого розчину $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$

¹Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,

e-mail: romakal@franko.lviv.ua;

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

³Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна;

⁴Віденський університет, вул. Верінгерштрассе, 42, Відень, А-1090, Австрія;

Досліджено особливості структурних, кінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ у діапазоні: $T = 80 - 400$ К, $x = 0 - 0,15$. Підтверджено неупорядкованість кристалічної структури n - $ZrNiSn$ як результат зайняття атомами Ni ($3d^84s^2$) до $\sim 1\%$ позиції 4a атомів Zr ($4d^25s^2$), що генерує у забороненій зоні донорну зону ε_D^1 . Показано, що уведення атомів Ga ($4s^24p^1$) шляхом заміщення Sn ($5s^25p^2$) упорядковує кристалічну структуру, генеруючи у позиції 4b структурні дефекти акцепторної природи, які породжують протяжну домішкову акцепторну зону ε_A . Висунуто припущення про одночасне з акцепторами генерування структурних дефектів донорної природи (донорно-акцепторна пара) у вигляді вакансій у позиції атомів Sn (4b), які породжують глибоку донорну зону ε_D^2 .

Ключові слова: кристалічна і електронна структури, електропровідність, коефіцієнт термо-ерс.

Стаття постуила до редакції 04.02.2017; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

У процесі дослідження термоелектричних матеріалів, отриманих шляхом сильного легування акцепторними домішками інтерметалічних напівпровідників n - $ZrNiSn$, n - $HfNiSn$ та n - $TiNiSn$, виявлено появу електронів за незрозумілим механізмом. Низка отриманих раніше результатів дослідження твердих розчинів на основі сполуки $ZrNiSn$ не знаходила адекватного пояснення, оскільки незрозумілою була поява донорів, наприклад, при заміщенні Ni атомами $M = Cr, Mn, Fe, Co$ тощо [1]. Логічним виглядало генерування у $ZrNi_{1-x}M_xSn$ лише структурних дефектів акцепторної природи, оскільки число $3d$ -електронів Ni більше, ніж у Cr, Mn, Fe та Co. Однак, електрокінетичні дослідження виявили появу значного числа донорів невідомого походження, концентрація яких зростала зі збільшенням числа акцепторів. Структурні дослідження не виявили такі дефекти, оскільки їхня концентрація лежить за межами точності рентгенівських методів [2].

Останні дослідження твердих розчинів на основі

$HfNiSn$ і $TiNiSn$ виявили невідомий раніше механізм генерування структурних дефектів донорної природи, який передбачає появу вакансій у позиції атомів Sn (4b) [3-6]. Так, у випадку легування n - $TiNiSn$ атомами Ga ($4s^24p^1$) шляхом заміщення Sn ($5s^25p^2$) встановлено, що 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 вакансій у позиції атомів Sn, концентрація яких росте при збільшенні вмісту Ga [6], а напівпровідник є сильно легований та компенсований (СЛКН) [1,7].

Такий, на перший погляд, неочікуваний результат є логічним, адже *стійкість* структури та *принцип електронейтральності* кристалу $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ 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 цьому випадку формула твердого розчину має вигляд $TiNiSn_{1-x-y}Ga_x$, де y – концентрація вакансій у позиції 4b атомів Sn.

На сьогодні відкритим є питання, чи працює

такий механізм у випадку легування n -ZrNiSn? Тому представлену роботу можна розглядати як перший експериментальний етап дослідження стосовно наявності механізму генерування донорів у вигляді вакансії у позиції атомів Sn (4b) при легуванні n -ZrNiSn атомами Ga шляхом заміщення Sn. Розрахунок та аналіз електронної структури $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ буде предметом наступної роботи, що дозволить встановити механізми провідності за різних концентрацій і температур.

I. Методики дослідження

Зразки $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ синтезовано шляхом сплавлення шихти компонентів в електродуговій печі в інертній атмосфері з наступним гомогенізуючим відпалюванням впродовж 720 год за температури 1073 К. Методом рентгеноструктурного аналізу (метод порошку, дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $CuK\alpha_1$ -випромінювання) отримано значення періодів елементарної комірки [2], а за допомогою пакету програм WinPLOTR [8] встановлено структурні параметри: координати атомів, теплові параметри, зайнятість кристалографічних позицій. Для підвищення точності структурних досліджень розрахунок проведено з урахуванням дифракції рентгенівського випромінювання α - та β -серій. Хімічний та фазовий склад контролювалися з використанням скануючого електронного мікроскопа (Carl Zeiss DSM 962) за допомогою мікрозондового аналізу на основі рентгенівської спектроскопії. Стандартні відхилення не перевищували 1 ат.%. Для зразків $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x = 0 - 0,15$ ($N_A^{Ga} \approx 0 - 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$), вимірювалися температурні залежності питомого опору (ρ) та коефіцієнта термо-ерс (α) відносно міді в інтервалі температур $T = 80 - 400$ К.

II. Дослідження кристалічної структури $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$

Рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми зразків $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ індексуються у структурному типі MgAgAs [9] і не містять інших фаз. Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків показав їхню відповідність складу шихти, що є доказом заміщення атомів Sn на Ga.

Уточнення структури $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ методом порошку з одночасним уточненням ізотропних параметрів атомного зміщення та зайнятості кристалографічної позиції Zr (4, a) підтвердило результат [3] стосовно невпорядкованості структури ZrNiSn, суть якої у частковому, до $\sim 1\%$ ($z \approx 0,01$), зайнятті атомами Ni ($3d^8 4s^2$) позиції Zr ($4d^2 5s^2$), що генерує структурні дефекти донорної природи, оскільки у Ni більше число d -електронів, а в забороненій зоні з'являється донорна зона ϵ_D^1 . При цьому формула сполуки набирає вигляду $(Zr_{1-z}Ni_z)NiSn$.

З іншого боку, уточнення структури $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$

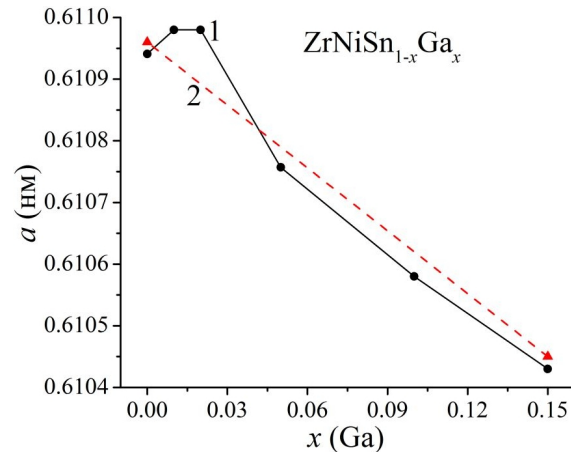


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$: 1 – експеримент; 2 – розрахунок.

показало, що найменше значення коефіцієнта невідповідності моделі структури та масиву брегівських відбиттів ($R_{Br} \approx 2,9\%$) отримано для моделі, в якій для $x \geq 0,01$ зайнятість позиції 4, a атомами Zr становить 100%. Іншими словами, введення атомів Ga у структуру сполуки ZrNiSn упорядковує кристалічну структуру («заліковує» структурні дефекти): атоми Ni покидають позицію Zr (4, a). Подібний результат отримано при дослідженні $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ [6].

Враховуючи, що атомний радіус Ga ($r_{Ga} = 0,141$ нм) є менший, ніж Sn ($r_{Sn} = 0,162$ нм), очікували зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ при збільшенні вмісту Ga. Однак, зміна значень $a(x)$ не є монотонною, відображаючи складні процеси у кристалі. Привертаємо увагу до характеру зміни значень $a(x)$ на ділянці $0 \leq x \leq 0,03$ (рис. 1).

Вище зазначалось, що структура ZrNiSn є неупорядкованою через часткове зайняття атомами Ni позиції Zr [5]. У процесі введення атомів Ga у структуру ZrNiSn на ділянці концентрацій $0 \leq x \leq 0,01$ відбувається її упорядкування шляхом витіснення невеликих атомів Ni ($r_{Ni} = 0,124$ нм) з позиції 4a набагато більшими атомами Zr ($r_{Zr} = 0,160$ нм). Поряд із витісненням атомів Ni відбувається процес заміщення у позиції 4b більших атомів Sn на менші Ga. Враховуючи, що різниця атомних радіусів Zr та Ni становить $(r_{Zr} - r_{Ni}) = 0,036$ нм, а Sn та Ga ($r_{Sn} - r_{Ga} = 0,021$ нм), то зміну значень $a(x)$ на ділянці концентрацій $0 \leq x \leq 0,01$ буде визначати процес витіснення Ni з позиції 4, a великими атомами Zr, що зумовить ріст залежності $a(x)$ (рис. 1).

Після того, як атоми Ni будуть витіснені з позиції Zr (упорядкування структури) зміну значень $a(x)$ визначатиме зайняття атомами Ga позиції Sn (4b), що відповідає зменшенню значень $a(x)$ на ділянці концентрацій $0,02 \leq x \leq 0,15$.

Нами також було розраховано зміну значень $a(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ для упорядкованого варіанту структури припускаючи, що сполука ZrNiSn є упорядкованою (рис. 1, крива 2). Розраховане значення періоду $a(x)$ для ZrNiSn є більшим від експериментального,

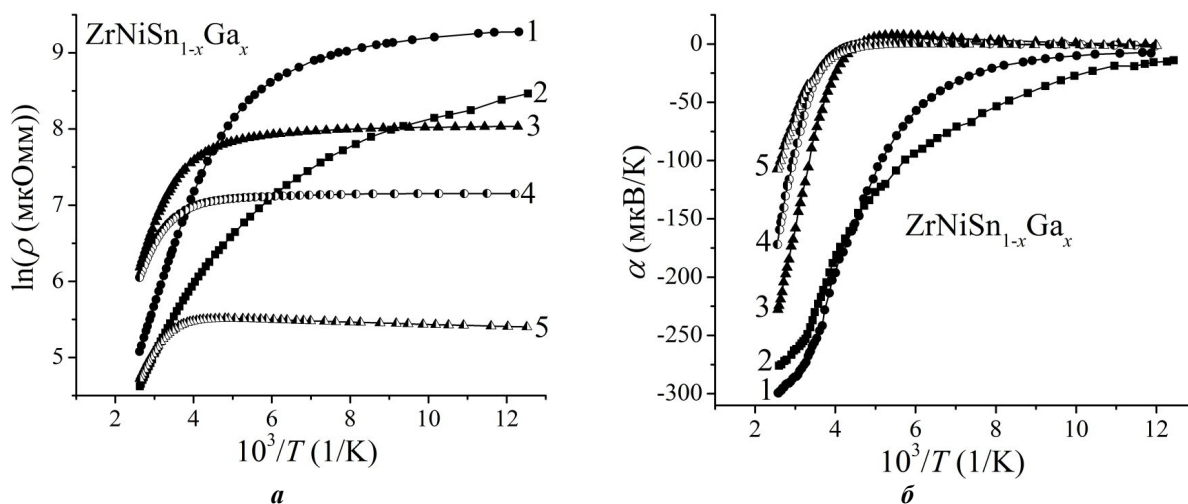


Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору $\ln\rho(1/T)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (б) $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ за різних концентрацій: 1 – $x = 0,01$; 2 – $x = 0$; 3 – $x = 0,05$; 4 – $x = 0,10$; 5 – $x = 0,15$.

оскільки у реальній сполуці, як зазначалось вище, $\sim 1\%$ атомів Zr витіснені атомами меншого розміру Ni. Співставлення розрахованих та експериментальних значень періоду $a(x)$ $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ (рис. 1) показує, що у структурі кристалу відбуваються більш складні зміни. Зокрема, незрозумілим, що вимагає додаткового дослідження, є той факт, що, наприклад, за $x = 0,15$ розраховані значення періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ є більшими, ніж отримані експериментальним шляхом (рис. 1).

Процес упорядкування кристалічної структури $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, окрім структурних змін, супроводжується перебудовою електронної структури напівпровідника. Так, якщо в n - ZrNiSn у забороненій зоні існує донорна зона ε_D^1 як результат витіснення до $\sim 1\%$ атомів Zr атомами Ni [3], то упорядкування структури $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ (витіснення Ni з позиції Zr (4a)) приводить до зменшення числа донорів та ліквідації донорної зони ε_D^1 .

З іншого боку, оскільки атом Ga ($4s^24p^1$) володіє на один p -електрон менше, ніж Sn ($5s^25p^2$), то заміщення атома Sn на Ga генерує у позиції 4b дефект акцепторної природи, що спричинить появу у забороненій зоні домішкового акцепторного рівня, який за значного числа домішок перетвориться у протяжну домішкову акцепторну зону ε_A . Наявність значного числа донорів та акцепторів вплине на зонну структуру $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ [1, 3], що має проявитися при дослідженні електрокінетичних та енергетичних характеристик.

III. Дослідження електрокінетичних та енергетичних характеристик $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ наведені на рис. 2-4. Залежності $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ (рис. 2) є типовими для сильно легованих та сильно компенсованих напівпровідників, а наявні активаційні ділянки

вказують на кілька механізмів переносу заряду [1, 3]. Такими механізмами є активація носіїв струму з рівня Фермі ε_F на рівні протікання зон неперервних енергій (високі температури) та стрибкова провідність (окрім $x = 0,15$) по енергетичних станах, близьких до ε_F (низькі температури). Із активаційних ділянок залежностей $\ln\rho(1/T)$ обчислено значення енергій активації ε_1^p з рівня Фермі ε_F на рівні протікання зони провідності (валентної зони) та стрибкової провідності ε_3^p , а з активаційних ділянок залежностей $\alpha(1/T)$ – значення енергій активації ε_1^a та ε_3^a , що дають, відповідно, значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації СЛКН [1,7].

Наявність на залежностях $\ln\rho(1/T)$ для всіх складів $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ високотемпературних активаційних ділянок свідчить, що рівень Фермі ε_F розташований у забороненій зоні, з якого відбувається термічна активація носіїв струму на рівні протікання. Якщо припустити, що уведення у ZrNiSn домішкових атомів Ga генерує, як передбачалося, лише структурні дефекти акцепторної природи, то за концентрації Ga, наприклад, $x = 0,15$ ($N_A^{\text{Ga}} \approx 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$), рівень Фермі ε_F мав би перетнути рівень протікання валентної зони: реалізувався би перехід електропровідності діелектрик-метал (перехід Андерсона) [1,7]. Однак хід залежностей $\ln\rho(1/T)$ $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ за високих температур показує, що металізація провідності відсутня.

Така поведінка напівпровідника за відповідної концентрації домішки є можливою лише за умови одночасного генерування, поряд з акцепторами, донорів невідомого походження, які компенсують акцептори, що змусить рівень Фермі ε_F залишатися у зоні заборонених енергій, відображаючи ступінь компенсації $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$.

Те, що атоми Ga, уведені в n - ZrNiSn , генерують структурні дефекти акцепторної природи, показують залежності зміни значень питомого опору $\rho(x,T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ в усьому концентраційному та температурному діапазонах (рис. 3, 4). Спочатку проаналізуємо залежності $\rho(x)$ та

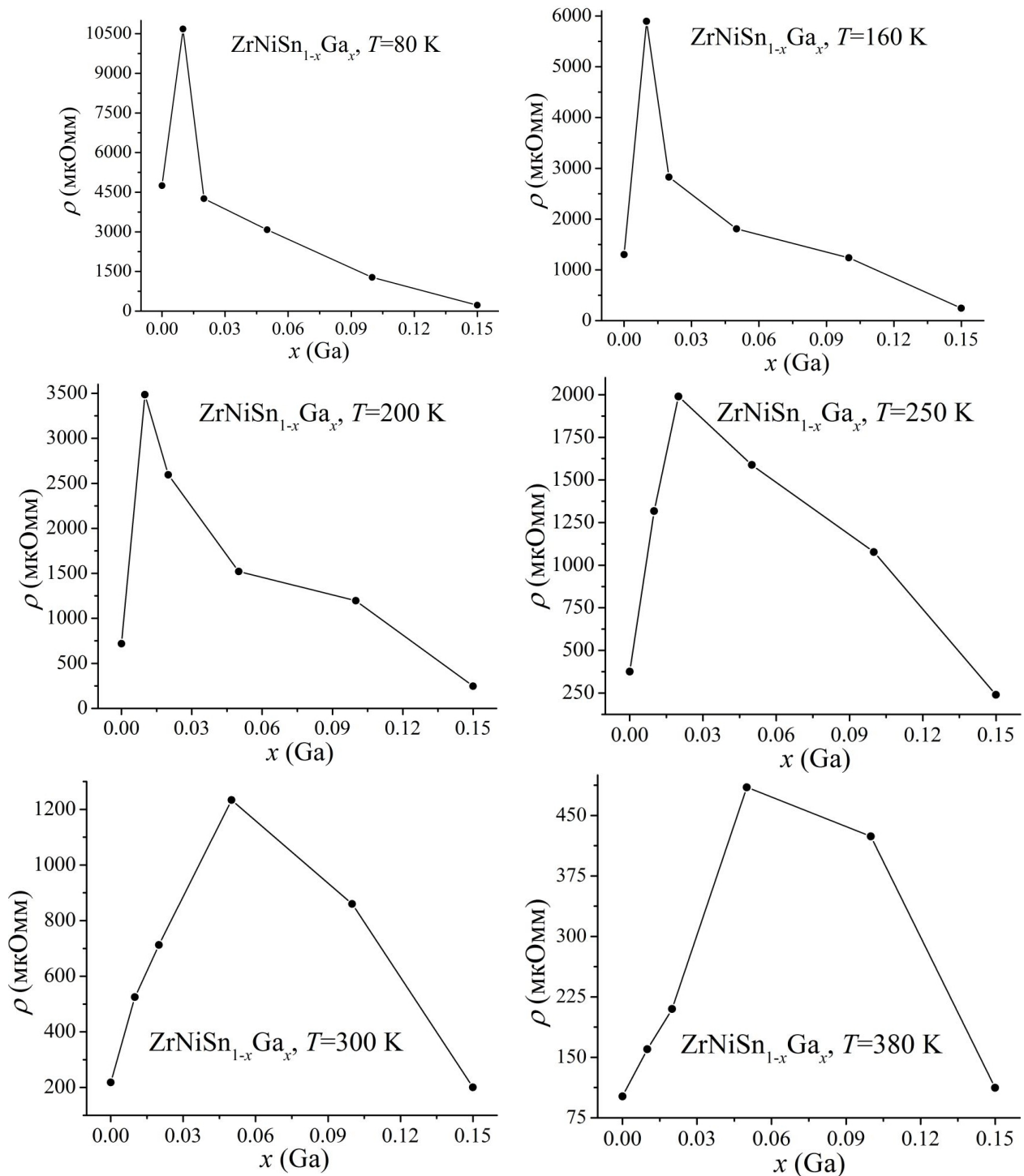


Рис. 3. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x)$ $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ за різних температур.

$\alpha(x)$ за температури 80 К.

Так, введення найменшої в експерименті концентрації Ga стрімко збільшує значення питомого опору $\rho(x)$ за $T = 80\text{ K}$ від значень $\rho(x=0) = 4751,1\text{ мкОм}\cdot\text{м}$ до $\rho(x=0,01) = 10677,7\text{ мкОм}\cdot\text{м}$. Можемо припустити, що зразок з концентрацією $x = 0,01$ є сильно компенсований, оскільки число генерованих акцепторів є близьким до числа донорів у $n\text{-ZrNiSn}$ [1]. Стрімкий ріст залежності $\rho(x)$ на ділянці $x = 0 - 0,01$ визначають два процеси:

– зменшення числа донорів зони ε_D^1 при

упорядкуванні структури $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, коли атоми Zr витісняють з позиції $4a$ атоми Ni, «заліковуючи» структурні дефекти донорної природи;

– «виморожування» вільних електронів на рівні утвореної акцепторної зони ε_A при заміщенні Sn на Ga.

Однак, за концентрації $x > 0,01$ та $T = 80\text{ K}$ значення питомого опору $\rho(x)$ $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ так само стрімко зменшуються від $\rho(x=0,02) = 4255,89\text{ мкОм}\cdot\text{м}$ до $\rho(x=0,05) = 3079,7\text{ мкОм}\cdot\text{м}$ та $\rho(x=0,10) = 1275,7\text{ мкОм}\cdot\text{м}$, вказуючи на збільшення числа вільних носіїв струму.

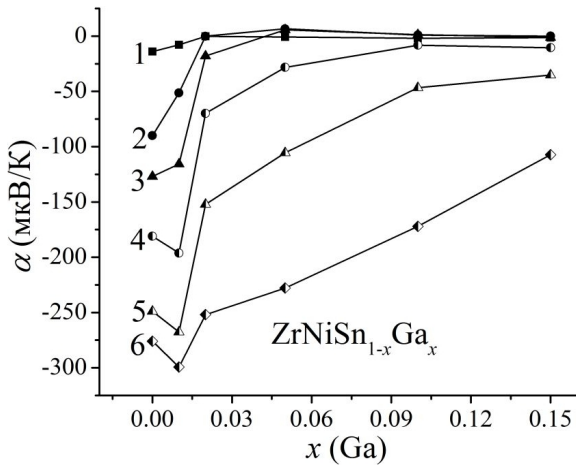


Рис. 4. Зміна значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ за різних температур: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 200 К; 4 – 250 К; 5 – 300 К; 6 – 380 К.

Встановимо їхній тип та природу походження.

Максимум на залежності $\rho(x)$ при уведенні у напівпровідник електронного типу провідності n - $ZrNiSn$ акцепторної домішки Ga відображає урівноваження конкуруючих процесів, які визначають механізми провідності. Наприклад, при легуванні n - $ZrNiSn$ акцепторною домішкою Y залежність $\rho(x)$ на ділянці концентрацій $x = 0 - 0,02$ також стрімко наростала, проходила через максимум за $x \approx 0,02$ та спадала за $x > 0,02$, що супроводжувалося зміною типу провідності $Zr_{1-x}Y_xNiSn$, $x \geq 0,02$, з електронного на дірковий [1]. Це зумовлено проходженням рівнем Фермі ε_F середини забороненої зони та дрейфом до валентної зони, що збільшує число вільних дірок і, як наслідок, знак коефіцієнта термо-ерс стає додатним, а залежність $\rho(x)$ стрімко спадає.

З іншого боку, якщо пропустити, що у $ZrNiSn$ відсутні структурні дефекти донорної природи і напівпровідник є власним (відсутній донорний рівень ε_D^1), то при уведенні атомів Ga значення питомого електроопору $\rho(x)$ також будуть зменшуватися за усіх температур та концентрацій через появу та збільшення числа вільних дірок у валентній зоні при іонізації акцепторів домішкової акцепторної зони ε_A . Зрозуміло, що знак коефіцієнта термо-ерс у такому випадку також буде додатним.

Прогнозувалося, що як і у випадку $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ [1], заміщення атомів Sn на Ga буде супроводжуватися генеруванням у кристалографічній позиції 4b структурних дефектів акцепторної природи та появи поблизу валентної зони домішкової акцепторної зони ε_A . За концентрації атомів Ga, коли рівень Фермі ε_F перетне середину забороненої зони і почне наближатися до рівня протікання валентної зони, основними носіями струму будуть вільні дірки. Такі припущення є логічними, адже за концентрації Ga, $x > 0,01$, число генерованих акцепторів ε_A вже перевищує число донорів з енергією ε_D^1 у n - $ZrNiSn$ (число атомів Ni у позиції Zr (4a)).

Однак, як видно з рис. 2 та 4, за температури 80 К знак коефіцієнта термо-ерс $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ залишається від'ємним для усіх концентрацій, а електрони є основними носіями струму. І це при тому, що

концентрація генерованих структурних дефектів акцепторної природи у зразку, наприклад, $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x = 0,10$, на порядок перевищує концентрацію донорів у n - $ZrNiSn$. Це можливо лише за умови, коли глибина залягання акцепторної зони є такою, що температура 80 К є недостатньою для подолання діркою енергетичного бар'єру між рівнем протікання валентної зони та акцепторним рівнем ε_A .

При підвищенні температури ($T > 80$ К) залежність $\rho(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ трансформується, відображаючи зміни в електронній структурі напівпровідника. Так, на залежності $\rho(x)$ за температури $T = 160$ К в області концентрації $x \approx 0,06$ спочатку з'являється сходинок, яка поступово переростає в екстремум ($T = 300$ К), який з ростом температури $T = 380$ К зміщується в область вищих концентрацій $x \approx 0,08$. При цьому зникає максимум на залежності $\rho(x)$ у районі концентрації $x \approx 0,01$.

Можна стверджувати, що за малих концентрацій акцепторної домішки Ga максимум на залежності $\rho(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ у районі концентрації $x \approx 0,01$ (рис. 3) пов'язаний з існуванням у забороненій зоні донорного рівня ε_D^1 , породженого структурними дефектами донорної природи (атоми Ni у позиції 4a атомів Zr). За концентрації акцепторів, яка відповідає концентрації генерованих донорів ($x \approx 0,01$), відбувається виснаження донорів, значення питомого електроопору максимальні, а напівпровідник є сильно компенсованим. Оскільки значення коефіцієнта термо-ерс за температури 80 К залишаються від'ємними за усіх концентрацій, то дана температура є недостатньою для повної іонізації акцепторів (термічний перехід дірки на рівень протікання валентної зони). У даному контексті необхідно зауважити, що у напівпровіднику $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x = 0,01$, концентрація донорів з енергією ε_D^1 буде набагато меншою, ніж число генерованих акцепторів з енергією ε_A , бо за найменших концентрацій домішкових атомів Ga відбувається процес упорядкування структури, що стрімко зменшує концентрацію донорів з енергією ε_D^1 .

За концентрацій $x \geq 0,02$, коли число генерованих акцепторів переважає число донорів у n - $ZrNiSn$, при підвищенні температури від $T = 80$ К до $T = T_1^{inv}$ знак коефіцієнта термо-ерс змінюється з від'ємного на додатний (рис. 5). Тобто, для зразків $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x \approx 0,02$ та $x \approx 0,05$, температура ~ 93 К є достатньою для подолання діркою енергетичного бар'єру між рівнем протікання валентної зони та рівнями акцепторної зони ε_A . Механізм провідності у цьому температурному інтервалі відповідає такому у $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ [1].

При подальшому підвищенні температури у зразках $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x \approx 0,02$ та $x \approx 0,05$, 0,10, за температур $T \approx 156$ К та $T \approx 216$ К, відповідно, знак коефіцієнта термо-ерс неочікувано змінюється з додатного на від'ємний за T_2^{inv} (рис. 5), а електрони знову стають основними носіями струму. І це при тому, що концентрація генерованих акцепторів в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x > 0,01$, перевищує число донорів з енергією ε_D^1 у n - $ZrNiSn$ (число Ni у позиції Zr (4a)). Така поведінка коефіцієнта термо-ерс $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ за

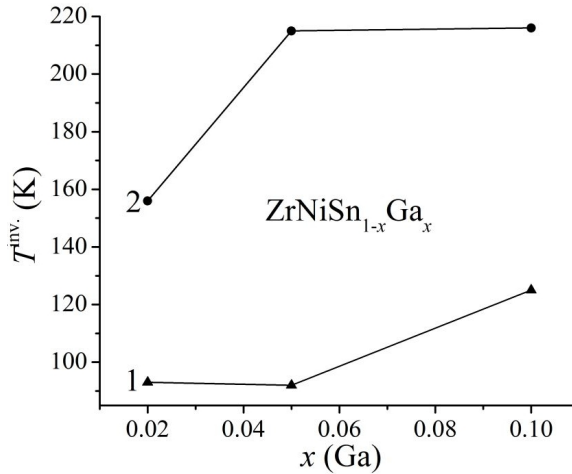


Рис. 5. Зміна значень температури інверсії T_{inv} знаку коефіцієнта термо-ерс $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$: 1 – T_1^{inv} (зміна знаку з від’ємного на додатний); 2 – T_2^{inv} (зміна знаку з додатного на від’ємний).

$T = T_2^{inv}$ є можливою за умови, що у напівпровіднику, поряд з домішковою акцепторною зоною ϵ_A , генеруються донори ϵ_D^2 , енергетичні рівні яких утворюють донорну зону ϵ_D^2 , глибшу, ніж ϵ_D^1 , а для іонізації донорів ϵ_D^2 та подолання бар’єру до рівня протікання зони провідності потрібні більші енергії. Виглядає так, що у напівпровіднику одночасно генеруються донорно-акцепторні пари, енергетичні рівні яких розташовані у забороненій зоні напівпровідника.

До такого ж висновку приводить аналіз поведінки $\rho(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ за різних температур. Оскільки екстремум на залежності $\rho(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ відображає урівноваження конкуруючих процесів в електронній структурі напівпровідника, то при підвищенні температури зникнення максимуму $\rho(x)$ за малих концентрацій домішки Ga ($x \approx 0,01$) і поява нового екстремуму $\rho(x)$ у районі концентрацій $x \approx 0,06$ однозначно вказує на існування донорної зони ϵ_D^2 , глибина залягання якої більша, ніж ϵ_D^1 . І дійсно, за концентрацій $x \geq 0,02$ та температур, значення яких є недостатніми для іонізації донора ϵ_D^2 , концентрація акцепторів в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ переважає концентрацію донорів і знак коефіцієнта термо-ерс є прогнозовано додатним. При підвищенні температури за $T \geq T_{inv}$ починається іонізація донорів ϵ_D^2 , стрімко наростає число вільних електронів, які стають основними носіями струму, на що вказують від’ємні значення коефіцієнта термо-ерс (рис. 4).

З іншого боку, чим більше число акцепторів генерується у напівпровіднику $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, тим потрібно більші енергії (вищі температури), щоб число іонізованих донорів ϵ_D^2 переважало число іонізованих акцепторів ϵ_A . Це означає, що дефекти донорної природи утворюються у кристалі одночасно зі структурними дефектами акцепторної природи у позиції 4b при заміщенні атомів Sn на Ga.

На основі наведених результатів, по аналогії з випадком $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ [6], можемо зараз лише припустити, що в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ для забезпечення стійкості структури та принципу електронейтральності у позиції 4b одночасно

генерується як структурний дефект акцепторної природи, так і донорної (ефективний заряд яких є протилежним) у вигляді вакансії, концентрація яких росте при збільшенні вмісту Ga. У цьому випадку формула напівпровідникового твердого розчину має вид $ZrNiSn_{1-x-y}Ga_x$, де y – концентрація вакансій у позиції 4b атомів Sn.

Висловлене припущення про появу вакансій у позиції атомів Sn (4b) пояснює той факт, що за $x = 0,10$ розраховані значення періоду елементарної комірки $a(x)$ є більшими, ніж отримані експериментально (рис. 1). Оскільки при розрахунках враховано лише заміщення атомів Sn на Ga і не враховано появу пустот (вакансій), наявність останніх приведе до певного «стиснення структури» і зменшення значень $a(x)$ у реальному кристалі.

Аналіз характеру поведінки енергетичних характеристик $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, зокрема, зміни значень енергії активації $\epsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі ϵ_F на рівень протікання зони провідності та амплітуди модуляції зон неперервних енергій ϵ_1^a СЛСКН [1,7] також показує, що у напівпровіднику одночасно генеруються акцептори та донори. Так, у n - $ZrNiSn$ значення енергії $\epsilon_1^p(x=0) = 97,6$ меВ відображає енергетичну щілину між положенням рівня Фермі ϵ_F та рівнем протікання зони провідності. Легування напівпровідника електронного типу провідності найменшими концентраціями акцепторної домішки Ga збільшує ступінь компенсації, а рівень Фермі ϵ_F заглиблюються у заборонену зону на відстані $\epsilon_1^p(x=0,01) = 138,8$ меВ та $\epsilon_1^p(x=0,02) = 153,2$ меВ. Враховуючи, що за високих температур знак коефіцієнта термо-ерс залишається від’ємним, можна зробити висновок, що значення енергій активації $\epsilon_1^p(x=0,01)$ та $\epsilon_1^p(x=0,02)$ відображають енергетичний бар’єр до рівня протікання зони провідності. Нагадаємо, значення енергії активації $\epsilon_1^p(x)$ обчислюється саме з високотемпературної активаційної ділянки залежності $\ln\rho(1/T)$ (рис. 2).

Від’ємні значення коефіцієнта термо-ерс та зменшення значень $\epsilon_1^p(x)$ за концентрацій $x > 0,02$ від $\epsilon_1^p(x=0,05) = 139,5$ меВ до $\epsilon_1^p(x=0,10) = 111,2$ меВ та $\epsilon_1^p(x=0,15) = 91,3$ меВ показують, що рівень Фермі ϵ_F здійснив реверс та рухається знову у напрямі до зони провідності. Це означає, що у кристалі $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ з’являються електрони невідомого походження. Таке при легуванні напівпровідника n -типу акцепторною домішкою можливе лише за умови одночасного генерування донорів ϵ_D^2 , концентрація яких є не меншою, ніж акцепторів.

З іншого боку, одночасне генерування у $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ донорів та акцепторів змінює ступінь компенсації та значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій СЛКН [1,7]. На рис. 6 показана зміна значень енергії активації $\epsilon_1^a(x)$, яка пропорційна амплітуді модуляції зон неперервних енергій $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$. Можемо бачити, що у випадку n - $ZrNiSn$ амплітуда модуляції становить $\epsilon_1^a(x=0) = 83,8$ меВ. Уведення у напівпровідник електронного типу провідності найменшої в експерименті концентрації акцепторної домішки Ga ($x=0,01$) супроводжується збільшенням ступеню

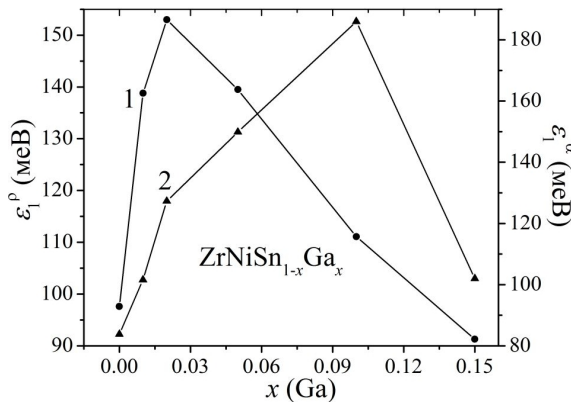


Рис. 6. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^p(x)$ (1) та $\varepsilon_1^a(x)$ (2) $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$.

компенсації, на що вказує ріст амплітуди модуляції до $\varepsilon_1^a(x=0,01) = 101,6$ меВ. Подальше збільшення концентрації акцепторів у напівпровіднику, де електрони залишаються основними носіями струму завдяки одночасному генеруванню донорів, збільшує ступінь компенсації та амплітуду модуляції зон неперервних енергій від $\varepsilon_1^a(x=0,02) = 127,3$ меВ до $\varepsilon_1^a(x=0,05) = 149,8$ меВ та $\varepsilon_1^a(x=0,10) = 186$ меВ. Однак, спад залежності $\varepsilon_1^a(x)$ за концентрацій $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, $x > 0,10$, показує, що число іонізованих донорів збільшується швидше, ніж акцепторів, а тому ступінь компенсації зменшується.

При значних концентраціях генерованих донорно-акцепторних пар $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, $x = 0,15$, коли хвильові функції локалізованих станів донорної зони ε_D^2 перекриваються, відбувається металізація провідності по даній зоні, на що вказує відсутність низькотемпературної активаційної ділянки на залежності $\ln\rho(1/T)$ (рис. 2).

Висновки

Таким чином, у результаті комплексного дослідження структурних, кінетичних та

енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ показано, що уведення атомів Ga ($4s^24p^1$) шляхом заміщення Sn ($5s^25p^2$) упорядковує кристалічну структуру $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, генеруючи структурні дефекти акцепторної природи, які породжують домішкову акцепторну зону ε_A . Висунуто припущення про одночасне з акцепторами генерування структурних дефектів донорної природи (донорно-акцепторна пара) у вигляді вакансій у позиції $4b$ атомів Sn, які породжують у забороненій зоні протяжну донорну зону ε_D^2 . Для остаточного висновку стосовно механізму генерування структурних дефектів донорної природи при сильному легуванні $n\text{-ZrNiSn}$ акцепторною домішкою Ga необхідно розрахувати електронну структуру $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ для різних варіантів розташування атомів у вузлах елементарної комірки та знайти такий варіант просторового розташування атомів, за якого розрахована поведінка рівня Фермі ε_F співпадає з отриманою з експерименту. Отримані результати дадуть відповідь на коректність зробленого припущення стосовно появи у $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ вакансій в позиції $4b$ атомів Sn та глибокої протяжної донорної зони ε_D^2 .

Робота виконана у рамках грантів МОН України № 0115U003257 і 0116U004142.

Ромака Л.П. – кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник;

Ромака В.А. – професор, доктор технічних наук,

Рогль П.-Ф. (Rogl Peter-Franz) - доктор фізики, професор Інституту фізичної хімії;

Стадник Ю.В. – кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник;

Крайовський В.Я. – кандидат технічних наук, доцент, проректор;

Горинь А.М. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;

Рикавець З.М. – магістрант.

- [1] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник, Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування (Львівська політехніка, Львів, 2011).
- [2] V.K. Pecharsky, P.U. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials (Springer, NY, 2005).
- [3] V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, V. Krayovsky, Intermetallics 35, 45 (2013).
- [4] V.A. Romaka, P. Rogl, V.V. Romaka, D. Kaczorowski, Yu.V. Stadnyk, R.O. Korzh, V.Ya. Krayovskyy, and T.M. Kovbasyuk, Semiconductors 49(3), 290 (2015).
- [5] V.A. Romaka, P. Rogl, V.V. Romaka, D. Kaczorowski, V.Ya. Krayovskyy, Yu.V. Stadnyk, A.M. Horyn, Semiconductors 51(2), 139 (2017).
- [6] В.А. Ромака, Р. Рогль, Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.Я. Крайовський, Д. Качаровський, А.М. Горинь, Термоелектрика № 3, 24 (2016).
- [7] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, Электронные свойства легированных полупроводников (Наука, М., 1979).
- [8] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7, 378-381, 118 (2001).
- [9] В.В. Ромака, Л.П. Ромака, В.Я. Крайовський, Ю.В. Стадник, Станіди рідкісноземельних та перехідних металів (Львівська політехніка, Львів, 2015).

L.P. Romaka¹, Yu.V. Stadnyk¹, V.A. Romaka^{2,3}, P.-F. Rogl⁴,
V.Ya. Krayovsky², A.M. Horyn¹, Z.M. Rykavets³

Features of Structural, Kinetic, and Energy Characteristics of ZrNiSn_{1-x}Ga_x Solid Solution

¹Ivan Franko National University of Lviv, 6, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine, e-mail: romakal@franko.lviv.ua;

²Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics National Academy of Sciences of Ukraine,
3-b, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine;

³National University "Lvivska Politechnika", 12, S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine;

⁴Universität Wien, 42, Währinger Str., Wien, A-1090, Österreich

Features of structural, kinetic, and energy state characteristics of ZrNiSn_{1-x}Ga_x semiconductive solid solution were investigated in the temperature ranges $T = 80 - 400$ K and $x = 0 - 0,15$. Disorder of crystal structure for n -ZrNiSn compound as a result of occupation of Zr ($4d^25s^2$) atoms in $4a$ sites by Ni ($3d^84s^2$) ones up to $\sim 1\%$ was confirmed. It generated donor levels band ϵ_{D1} in the band gap. It was shown that introduction of Ga ($4s^24p^1$) atoms by means of substitution of Sn ($5s^25p^2$) ones ordered crystal structure. In this case acceptor defects were generated in $4b$ sites and it created extended acceptor impurity band ϵ_A . It was suggested that with generation of acceptor structural defects the vacancies in the Sn ($4b$) atomic sites simultaneously generated donor defects and formed deep donor band ϵ_{D2} (donor-acceptor pair take place).

Keywords: crystal and electronic structures, conductivity, thermopower coefficient.