

Эффект аккумуляирования избыточных атомов Ni в кристаллической структуре интерметаллического полупроводника n -ZrNiSn

© В.А. Ромака*[†], Р. Rogl^{*}, В.В. Ромака⁺, Ю.В. Стадник[≠], Е.К. Hlil[^],
В.Я. Крайовский⁺, А.М. Горынь[≠]

* Институт прикладных механики и математики им. Я. Пидстрыгача Национальной академии наук Украины, 79060 Львов, Украина

⁺ Национальный университет „Львовская политехника“, 79013 Львов, Украина

^{*} Институт физической химии Венского университета, А-1090 Вена, Австрия

[≠] Львовский Национальный университет им. И. Франко, 79005 Львов, Украина

[^] Институт Нееля Национального центра научных исследований, 38042 Гренобль, Франция

(Получена 3 сентября 2012 г. Принята к печати 12 сентября 2012 г.)

Исследованы кристаллическая структура, распределение электронной плотности, энергетические, кинетические и магнитные характеристики интерметаллического полупроводника n -ZrNiSn, сильно легированного примесью Ni. Обнаружен эффект аккумуляирования избыточного количества атомов Ni_{1+x} в тетраэдрических пустотах кристаллической структуры полупроводника, а также установлена донорная природа такого структурного дефекта, изменяющего свойства полупроводника. Обсуждение результатов ведется в рамках модели сильно легированного и компенсированного полупроводника Шкловского–Эфроса.

1. Введение

Интерметаллический полупроводник n -ZrNiSn является одним из наиболее исследуемых термоэлектрических материалов, поскольку обладает высокой эффективностью преобразования тепловой энергии в электрическую [1]. Оптимизация параметров термоэлектрических материалов на основе n -ZrNiSn для получения максимальных значений термоэлектрической добротности Z осуществляется путем сильного легирования полупроводника ($Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$, где σ — удельная проводимость, α и κ — коэффициенты термоэдс и теплопроводности соответственно) [2].

Анализируя результаты предыдущих исследований n -ZrNiSn в разных исследовательских центрах, мы обратили внимание на наличие существенных различий (на порядки) в значениях параметров полупроводника при одинаковых температурах, в частности, значений удельного сопротивления, коэффициента термоэдс, коэффициента теплопроводности и магнитной восприимчивости [2–7]. Поскольку чистота исходных компонентов соединения ZrNiSn является практически одинаковой во всех исследовательских лабораториях, а также похожими являются методики синтеза и режимы приведения соединения в равновесное состояние (режим гомогенизирующего отжига), то что провоцирует невоспроизводимость характеристик полупроводника n -ZrNiSn, претендующего на промышленное использование в качестве основы термоэлементов в процессе преобразования тепловой энергии в электрическую?

В предложенной работе предпринята попытка дать ответ на этот вопрос.

В предыдущих исследованиях n -ZrNiSn удалось установить, что его кристаллическая структура является *неупорядоченной* — кристаллографическая позиция атомов Zr ($4d^2 5s^2$) до ~ 1 ат.% ($y \leq 0.01$) занята атомами Ni ($3d^8 4s^2$), генерируя в кристалле структурные дефекты донорной природы, что делает полупроводник сильно легированным и сильно компенсированным (СЛСКП) [8] и объясняет механизм „априорного легирования“ донорной примесью. При наличии такого структурного дефекта формула соединения может быть записана как $(Zr_{1-y}Ni_y)NiSn$ [9].

Введение в структуру соединения ZrNiSn, например, атомов редкоземельных металлов (R_x) путем замещения атомов Zr генерирует структурные дефекты акцепторной природы. При этом происходит *упорядочение* кристаллической структуры $Zr_{1-x}R_xNiSn$ — атомы меньшего размера Ni ($r_{Ni} = 0.125$ нм) возвращаются из позиции Zr ($r_{Zr} = 0.160$ нм) в собственную кристаллографическую позицию. Кроме того, имело место изменение типа проводимости полупроводника. Дырки становились основными носителями тока [9].

Анализируя диаграмму фазовых равновесий системы Zr–Ni–Sn, мы также обратили внимание на то, что относительно рядом с соединением ZrNiSn (структурный тип MgAgAs, кубическая сингония, пространственная группа $F\bar{4}3m$) существует соединение ZrNi₂Sn (структурный тип MnCu₂Al, кубическая сингония, пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Более того, оказалось, что кристаллические структуры указанных соединений не только относятся к кубической сингонии, а являются родственными (ZrNi₂Sn — фаза Гейслера, а ZrNiSn — фаза полу-Гейслера (half-Heusler)) [10]. Главное отличие между фазами состоит в том, что фаза Гейслера яв-

[†] E-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

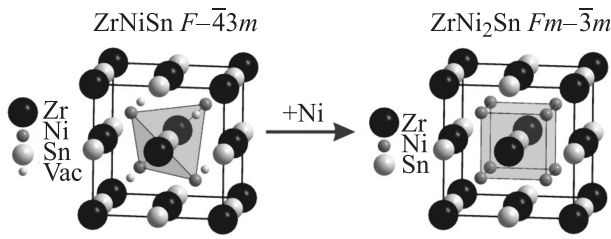


Рис. 1. Динамика превращения кристаллической структуры соединения ZrNiSn в ZrNi₂Sn при аккумуляции избыточных атомов Ni_{1+x} в тетраэдрических пустотах кристаллической структуры соединения (занятия атомами Ni вакантных позиций).

ляется centrosимметричной, а фаза полу-Гейслера — нецентросимметричной. Отсутствие центра симметрии в фазе полу-Гейслера обусловлено наличием сильных тетраэдрических ковалентных связей между атомами, приводящих к полупроводниковым свойствам соединения. Кроме того, из-за разной симметрии соединений ZrNiSn и ZrNi₂Sn не существует непрерывного твердого раствора между ними [10], что далее будет нами подтверждено экспериментально.

Особенностью кристаллической структуры соединения ZrNiSn, как и многих других полупроводников, кристаллические структуры которых относятся к кубической сингонии [11], является наличие в структуре тетраэдрических пустот (рис. 1). Если гипотетически предположить, что в данных пустотах могут размещаться атомы наименьшего размера, например, „излишние“ атомы Ni или примесные (чужеродные) атомы, т.е. рассматривать пустоту как вакансию (Vac) кристаллографической позиции 4d для атома наименьшего размера, то занятие, например, атомом Ni позиции 4d (заполнение вакансии) приведет к изменению симметрии кристалла и реализации при определенных концентрациях атомов Ni соединения ZrNi₂Sn.

Родственный характер кристаллических структур соединений ZrNiSn и ZrNi₂Sn, а также известная притча о том, со скольких песчинок начинается гора песка, позволили нам сформулировать проблему, исследование которой и лежит в основе данной работы.

Во-первых, а не располагаются ли атомы Ni в соединении ZrNiSn, кроме собственной кристаллографической позиции и частично, до 1 ат.%, в позиции Zr [9], в тетраэдрических пустотах кристаллической структуры ZrNiSn, неконтролируемо генерируя при этом неизвестные ранее структурные дефекты, которые приведут к перераспределению электронной плотности полупроводника и изменению его свойств?

Во-вторых, а если располагаются, то образованный структурный дефект имеет донорную, акцепторную или нейтральную природу?

И наконец, сколько атомов Ni может аккумуляции в элементарной ячейке полупроводникового соединения, не изменяя его кристаллическую структуру?

Далее, основываясь на результатах экспериментальных измерений и теоретических расчетов, мы покажем, что в соединении ZrNiSn атомы Ni одновременно могут занимать как собственную кристаллографическую позицию и частично позицию атомов Zr [9], а также размещаться в тетраэдрических пустотах кристаллической структуры соединения (рис. 1), генерируя структурные дефекты донорной природы. Другими словами, реализуется ситуация, при которой в кристалле ZrNiSn аккумулятируется избыточное количество атомов Ni_{1+x}, а формула соединения может быть записана (Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn. При определенных концентрациях избыточных атомов Ni реализуется другое соединение ZrNi₂Sn.

Исследовалась кристаллическая структура, распределение электронной плотности (DOS), электрокинетические, магнитные и энергетические характеристики (Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn. Образцы синтезировались в лаборатории Института физической химии Венского университета. Структурные исследования проведены для образцов составов (Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn, $x = 0-1, 0$, а электрокинетические и магнитные — $x = 0-0.10$. Измерялись температурные, концентрационные и полевые зависимости удельного сопротивления (ρ), коэффициента термоэдс (α) и магнитной восприимчивости (χ) в интервалах: $T = 80-400$ К, $H \leq 0.5$ Тл.

Для прецизионного уточнения периодов кристаллической решетки (Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn и установления кристаллографических параметров: координат атомов, тепловых параметров атомного смещения (B_{iso}), занятости кристаллографических позиций использовались массивы данных, полученные методом порошка с пошаговой регистрацией интенсивности брэгговских отражений (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, CuK α — α_1 -излучение; $8^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$). Расчеты, связанные с расшифровкой и уточнением кристаллической структуры, выполнены при помощи пакета программ CSD [12]. Химический и фазовый составы образцов контролировались при помощи сканирующей электронной микроскопии (SEM, Zeiss Supra 55VP) и микрозондового анализа (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Методики получения образцов, их структурные, электрокинетические и магнитные исследования, расчета DOS в рамках метода KKR-CPA-LDA приведены в [2].

2. Исследование структурных характеристик (Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn

Рентгеновские фазовый и структурный анализы показали, что все исследуемые образцы (Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn, $0 \leq x \leq 0.30$ и $0.65 \leq x \leq 1.0$, являются однофазными, рентгеновские дифрактограммы индексируются в структурных типах MgAgAs и MnCu₂Al соответственно, а брэгговский фактор несоответствия R_B модели кристаллической структуры экспериментальным результатам рентгеновских отражений не превышает 1% (см. таблицу). Состав полупроводникового твер-

Структурные и металлографические характеристики $ZrNi_{1+x}Sn$ ($0 \leq x \leq 1$)

Состав соединений Пространственная группа Состав (SEM), ат% Состав (EPMA), ат% a (нм) R_{Br} (%) Параметры атомов: Zr в $4a(0, 0, 0)$ $B_{iso}(10^2 \text{ нм}^2)$ Sn в $4b(1/2, 1/2, 1/2)$ $B_{iso}(10^2 \text{ нм}^2)$ Ni в позиции: Ni/Vac. $B_{iso}(10^2 \text{ нм}^2)$ Ni в $4c(1/4, 1/4, 1/4)$ $B_{iso}(10^2 \text{ нм}^2)$	$ZrNi_{1+x}Sn$ ($0 \leq x \leq 0.3$) $F\bar{4}3m$, MgAgAs		$ZrNi_{1+x}Sn$ ($0.65 \leq x \leq 1$) $Fm\bar{3}m$, MnCu ₂ Al
		$Zr_{32.5}Ni_{35.5}Sn_{32.5}$ $Zr_{33.1}Ni_{33.8}Sn_{33.1}$ 0611173(2) 0.0084 — 0.92(4) — 0.36(3) 4d(3/4, 3/4, 3/4) 0.09/3.91 0.86(4) — 0.86(4)	$Zr_{31.5}Ni_{37.5}Sn_{31.0}$ $Zr_{33.0}Ni_{34.0}Sn_{33.0}$ 0.611081(3) 0.0069 — 0.57(6) — 0.38(5) 8c(1/4, 1/4, 1/4) 0.13/3.87 0.87(5) — 0.87(5)

дого раствора $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x \leq 0.30$ фиксирует предел растворения атомов Ni в структуре соединения. В то же время образцы составов $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0.30 < x < 0.65$ не являются однофазными, указывая на отсутствие непрерывного твердого раствора между соединениями $ZrNiSn$ и $ZrNi_2Sn$, что обусловлено разной симметрией указанных соединений.

Экспериментальным свидетельством того, что в исследуемых образцах находится прогнозируемое избыточное количество атомов Ni_{1+x} , концентрация которых соответствует составу шихты исходных компонентов, служат результаты измерения концентрации атомов Ni на поверхности и сколах образцов (см. таблицу). При этом, что принципиально важно, пространственное расположение атомов основной матрицы соединений составов $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0 \leq x \leq 0.30$ и $0.65 \leq x \leq 1.0$ не изменяется. Об этом свидетельствует ничтожно малое значение фактора несоответствия R_{Br} экспериментальных результатов и модельного расположения атомов в пространстве, свойственных структурным типам MgAgAs и MnCu₂Al (см. таблицу).

Поскольку нас интересует полупроводниковое соединение $ZrNiSn$, то возникает закономерный вопрос, а где же аккумулируются избыточные атомы Ni в $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0 \leq x \leq 0.30$, и какова природа генерируемых при этом структурных дефектов, определяющих свойства полупроводника?

Уточнение кристаллической структуры исследуемых образцов $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0 \leq x \leq 0.30$, позволило установить, что для случая расположения избыточных атомов никеля в кристаллографической позиции $4d$ (тетраэдрической пустоте) фактор несоответствия R_{Br} модели кристаллической структуры экспериментальным результатам рентгеновских отражений не превышает 0.8%, что даже несколько некорректно, поскольку превышает точность исследовательского комплекса. Таким образом, легирование полупроводника n - $ZrNiSn$ атомами Ni при-

водит к образованию точечных структурных дефектов — атомов Ni в междоузлии (в тетраэдрических пустотах соединения), тип которых (доноры, акцепторы или нейтральные атомы) призваны установить электрокинетические исследования.

Уточнение кристаллической структуры $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0 \leq x \leq 0.30$, также позволило установить важный результат, который впоследствии поможет определить тип дефектов, генерируемых в кристалле. Так вот, введение избыточного количества атомов Ni_{1+x} в кристаллическую структуру полупроводника сопровождается упорядочением его кристаллической структуры из-за возврата атомов Ni_y из кристаллографической позиции Zr в собственную кристаллографическую позицию (рис. 2). Если учесть, что именно атомы Ni_y , частично занимая кристаллографическую позицию Zr, генерируют в кристалле структурные дефекты донорной природы, то упорядочение кристаллической

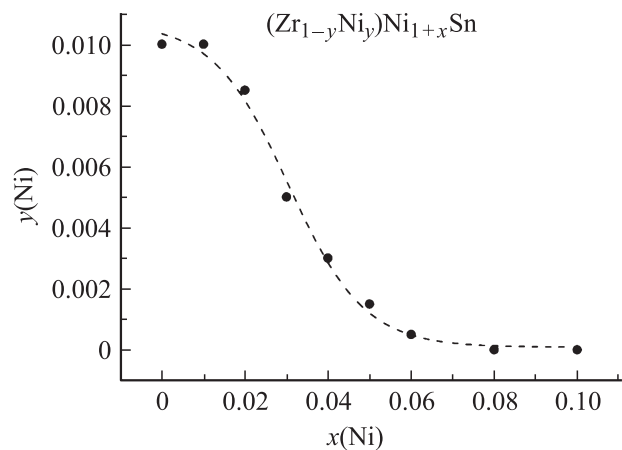


Рис. 2. Динамика изменения концентрации атомов Ni в кристаллографической позиции атома Zr в $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x \leq 0.10$.

структуры при введении избыточных атомов Ni_{1+x} будет сопровождаться уменьшением концентрации доноров в полупроводнике („залечивание“ структурных дефектов донорной природы). Как следует из рис. 2, при концентрации избыточных атомов Ni_{1+x} , соответствующих составам $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x \geq 0.07$, в кристалле отсутствуют структурные дефекты донорной природы, связанные с „априорным легированием“ полупроводника.

Таким образом, структурные исследования интерметаллического полупроводника n -ZrNiSn, легированного атомами Ni, подтвердили наше предположение, что в кристалле может накапливаться избыточное количество атомов Ni_{1+x} , которые располагаются в тетраэдрических пустотах соединения. При этом в полупроводнике n -ZrNiSn происходит динамическое изменение концентрации структурных дефектов, что будет сопровождаться изменением степени компенсации полупроводника: уменьшается концентрация доноров из-за уменьшения количества структурных дефектов донорной природы, связанных с атомами Ni_y в кристаллографической позиции Zr. В то же время структурные исследования не могут идентифицировать донорную, акцепторную или нейтральную природу структурных дефектов, образующихся в полупроводнике при аккумуляции атомов Ni_{1+x} в тетраэдрических пустотах соединения.

3. Исследование кинетических и магнитных характеристик $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$

Температурные зависимости удельного сопротивления $\ln \rho(1/T)$ и коэффициента термоэдс $\alpha(1/T)$ для образцов $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x = 0-0.10$, приведены на рис. 3. Температурные зависимости $\ln \rho(1/T)$ и $\alpha(1/T)$ $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ являются типичными для легированных полупроводников с высоко- и низкотемпературными активационными участками, свидетельствующими о наличии нескольких активационных механизмов проводимости. Из активационных участков зависимостей $\ln \rho(1/T)$ вычислены значения энергий активации из уровня Ферми (ϵ_F) на уровень протекания зоны проводимости (ϵ_1^o) и прыжки электронов (ϵ_3^o) по состояниям с энергиями, близкими к ϵ_F , а из активационных участков зависимостей $\alpha(1/T)$ — значения энергий активации ϵ_1^o и ϵ_3^o , дающие соответственно значения амплитуды модуляции зон непрерывных энергий и мелкомасштабной флуктуации [13].

Как следует из рис. 3, *b* и 4, *b*, коэффициент термоэдс $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x = 0$ (n -ZrNiSn) имеет отрицательные значения, а электроны являются главными носителями тока. Это известный и ожидаемый результат, который связан с донорной природой собственных структурных дефектов полупроводника из-за частичного заполнения атомами Ni_y кристаллографической позиции Zr („априорное легирование“) [9]. В таком случае уровень Ферми ϵ_F располагается вблизи дна зоны

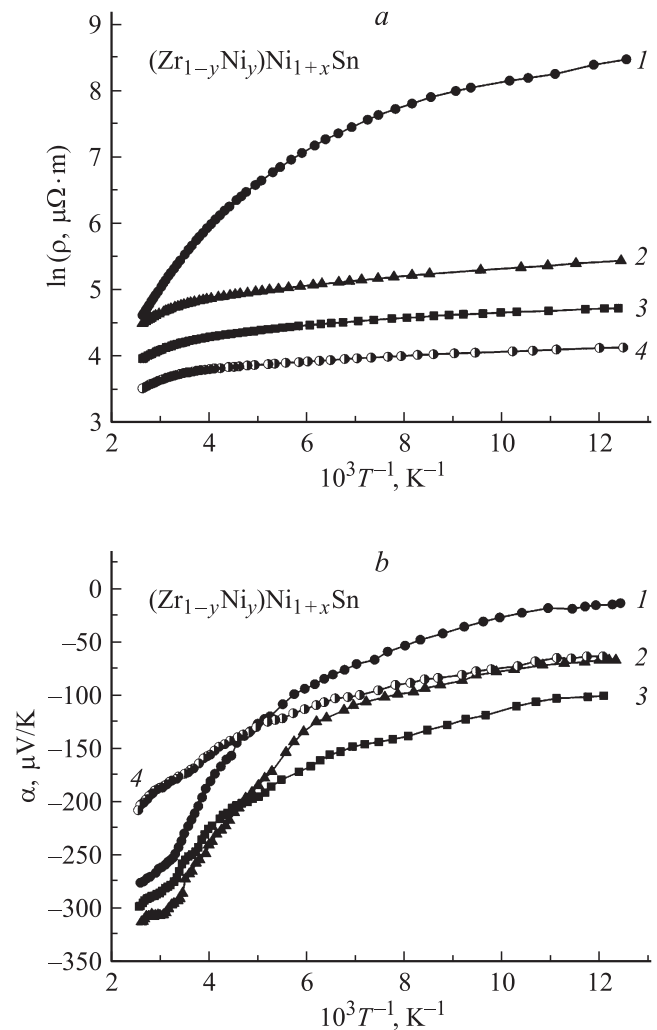


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ (*a*) и коэффициента термоэдс α (*b*) в $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$: при $x = 0$ (1), 0.01 (2), 0.03 (3), 0.10 (4).

проводимости на расстоянии $\epsilon_1^o(x=0) = 97.61$ мэВ от уровня протекания, а $\epsilon_1^o(x=0) = 83.8$ мэВ — определяет амплитуду модуляции зон непрерывных энергий n -ZrNiSn. Отметим, что особенностью СЛСКП является существенная разница в значениях энергий активации, определенных из температурных зависимостей удельного сопротивления и коэффициента термоэдс [14]. Дело в том, что в СЛСКП флуктуации значительных концентраций заряженных центров приводят к модуляции зон непрерывных энергий [15,16], а разная природа активационных процессов порождает разницу в значениях энергий активации.

Введение в соединение ZrNiSn наименьших концентраций атомов Ni_{1+x} приводит к резкому уменьшению значений удельного сопротивления, например при 80 К, от значений $\rho(x=0) = 4751.1$ до $\rho(x=0.01) = 231.0$ и $\rho(x=0.10) = 62.8$ мкОм·м. Такое поведение зависимости $\rho(x)$ свидетельствует о том, что в кристалле образуются структурные дефекты донорной природы,

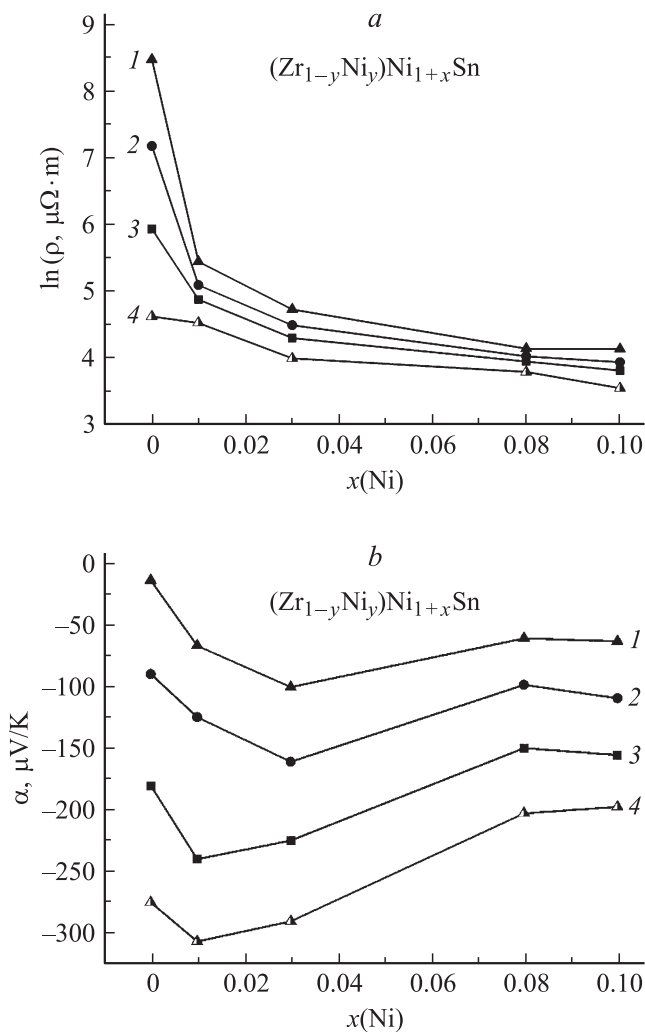


Рис. 4. Изменение значений удельного сопротивления ρ (a) и коэффициента термоэдс α (b) $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ при разных температурах T, K : 1 — 80, 2 — 160, 3 — 250, 4 — 380.

концентрация которых увеличивается по мере увеличения концентрации введенных атомов Ni_{1+x} . И это несмотря на то, что, как следует из структурных исследований, введение избыточных атомов Ni_{1+x} приводило к уменьшению структурных дефектов донорной природы, связанных с частичным занятием атомами Ni_y позиции Zr.

Таким образом, результаты электрокинетических исследований $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ дают возможность сделать первый предварительный вывод относительно типа дефектов, вновь генерируемых в кристалле при введении избыточных атомов Ni_{1+x} в кристаллическую структуру соединения $ZrNiSn$ и их аккумулярование в тетраэдрических пустотах кристалла. В полупроводнике n - $ZrNiSn$, при его легировании атомами Ni_{1+x} , одновременно уменьшается концентрация одних структурных дефектов донорной природы из-за возвращения части атомов Ni_y из позиции Zr в собственную позицию и увеличивается количество атомов Ni_{1+x} в пустотах кристалла, гене-

рируя также структурные дефекты донорной природы. При этом степень компенсации полупроводника будет уменьшаться, а зависимость рис. 2 в первом приближении описывает динамику изменения разных типов структурных дефектов $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$.

Свидетельством того, что в кристалле генерируются структурные дефекты донорной природы при введении избыточных атомов Ni_{1+x} , является характер дрейфа уровня Ферми в направлении зоны проводимости, значения которых вычислены из экспериментальных зависимостей $\ln\rho(1/T)$ (рис. 5, a, зависимость 1). Как следует из рис. 5, a, введение в n - $ZrNiSn$ наименьших концентраций примесных атомов Ni_{1+x} приводит к резкому уменьшению значений энергии активации ε_1^p из уровня Ферми на уровень протекания зоны проводимости

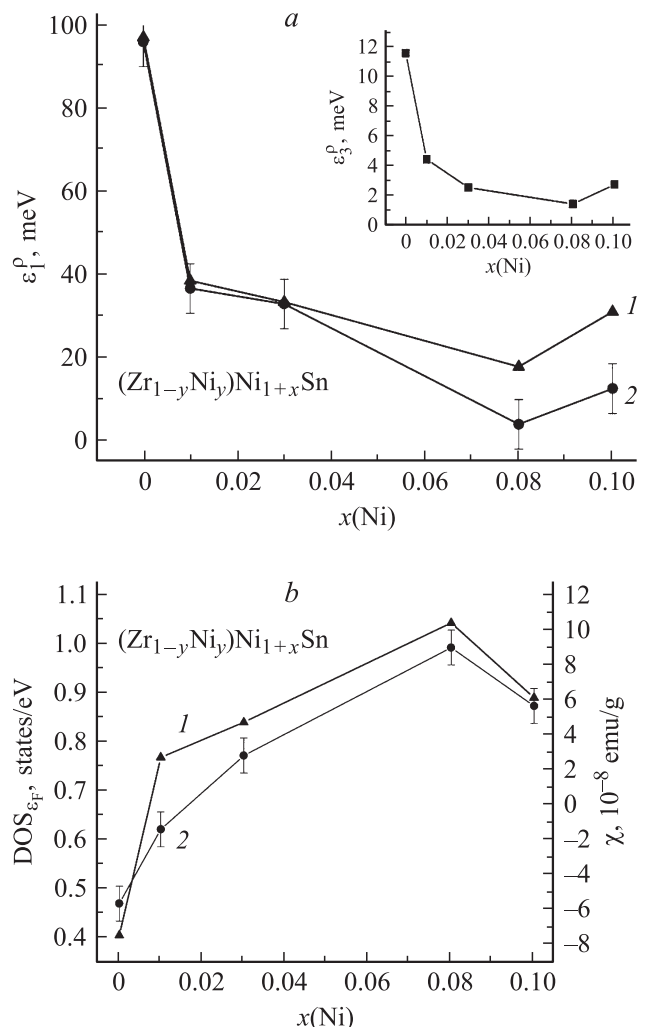


Рис. 5. Изменение значений энергии активации ε_1^p от уровня Ферми на уровень протекания зоны проводимости: 1 — из зависимостей $\ln\rho(1/T)$, 2 — расчет. На вставке: a — изменение значений энергии активации прыжковой проводимости ε_3^p $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$; b — изменение значений плотности состояний на уровне Ферми DOS_{ε_F} (1) и магнитной восприимчивости χ (2) при $T = 300 K$ $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$.

сти от $\epsilon_{F1}(x=0) = 97.61$ до $\epsilon_1^{\rho}(x=0.01) = 38.3$ мэВ, а уменьшение степени компенсации полупроводника — к резкому уменьшению значений энергии прыжковой проводимости ϵ_3^{ρ} (см. вставку на рис. 5, а) [8]. С другой стороны, раз уменьшается степень компенсации полупроводника, то должна уменьшаться и амплитуда модуляции зон непрерывных энергий [13,14]. И действительно, амплитуда модуляции уменьшается до значений $\epsilon_1^{\alpha}(x=0.01) = 51.38$ и $\epsilon_1^{\alpha}(x=0.10) = 31.9$ мэВ. Подобным образом изменяется и амплитуда мелкомасштабной флуктуации ϵ_3^{α} . Можем отметить, что концентрации введенных в *n*-ZrNiSn примесных атомов Ni_{1+x} оказалось недостаточно для пересечения уровнем Ферми уровня протекания зоны проводимости. Таким образом, приведенные результаты электрокинетических исследований (Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn засвидетельствовали, что введенные атомы Ni_{1+x} генерируют в кристалле структурные дефекты донорной природы. Тем самым мы уточнили вывод структурных исследований, идентифицировав тип вводимой примеси в *n*-ZrNiSn.

Исследования полевых и температурных зависимостей магнитной восприимчивости χ (Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn дали дополнительную косвенную информацию о причинах, изменяющих электронную структуру полупроводника. На рис. 5, б приведены результаты экспериментальных измерений значений $\chi(x)$ при $T = 300$ К и напряженности магнитного поля $H = 0.5$ Тл. Известно, что интерметаллический полупроводник *n*-ZrNiSn является слабым диамагнетиком ($\chi_{x=0} = -0.057 \cdot 10^{-6}$ см³/г) [2]. Введение незначительных концентраций атомов Ni_{1+x} сопровождается уменьшением значений диамагнитной составляющей $\chi_{x=0.01} = -0.015 \cdot 10^{-6}$ см³/г, а при концентрации атомов Ni_{1+x}, соответствующих составам $x \geq 0.03$, вещество становится парамагнетиком Паули: $\chi_{x=0.03} = 0.027 \cdot 10^{-6}$ см³/г. В таком случае магнитная восприимчивость (Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn будет определяться магнитной восприимчивостью основных носителей тока, а значение магнитной восприимчивости будет прямо пропорционально концентрации свободных электронов *n* (для парамагнетика Паули $\chi \propto n$). Принимая во внимание, что зависимость $\chi(x)$ возрастает при увеличении концентрации атомов Ni_{1+x} в кристалле *n*-ZrNiSn, можем сделать вывод, который подтверждает сделанный выше, о донорной природе генерируемых структурных дефектов полупроводника при занятии атомами Ni тетраэдрических пустот кристалла.

4. Исследования распределения электронной плотности (Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn

Для прогнозирования поведения уровня Ферми ϵ_F , ширины запрещенной зоны ϵ_g , электрокинетических и магнитных характеристик *n*-ZrNiSn, легированного атомами Ni, осуществлен расчет распределения электронной плотности (DOS) с учетом вклада избыточных

атомов Ni_{1+x}, расположенных в тетраэдрических пустотах структуры полупроводника (рис. 5, б). Учитывая тот факт, что введение избыточного количества атомов Ni_{1+x} в кристаллическую структуру полупроводника сопровождается упорядочением его кристаллической структуры из-за возврата атомов Ni_y из позиции Zr в собственную кристаллографическую позицию, расчеты DOS для (Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn, $0 < x \leq 0.10$, проведены для случая упорядоченной кристаллической структуры.

Как видно из рис. 5, б, по мере увеличения концентрации атомов Ni_{1+x} плотность состояний на уровне Ферми DOS_{ε_F} (Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn также увеличивается, что указывает на донорную природу структурных дефектов, генерируемых в кристалле при легировании полупроводника электронного типа проводимости атомами Ni. Данный результат получен расчетным путем и дополняет результаты экспериментальных исследований.

Результаты расчета динамики движения уровня Ферми ϵ_F (Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn (рис. 5, а, зависимость 2) практически совпадают со значениями энергии активации ϵ_1^{ρ} из уровня Ферми на уровень протекания зоны проводимости, полученными из экспериментальных измерений температурных зависимостей удельного сопротивления.

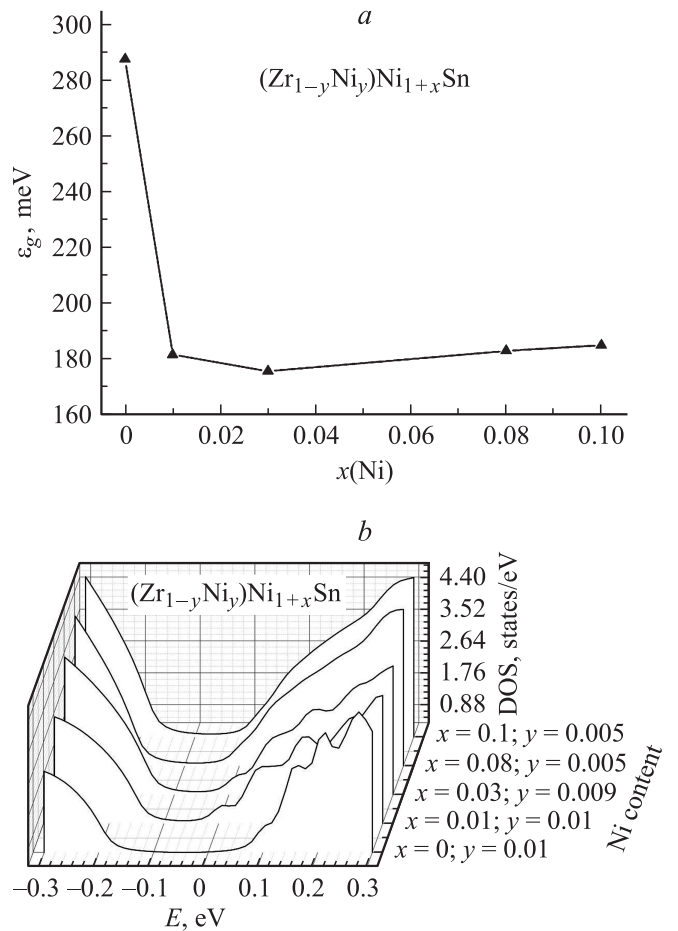


Рис. 6. Изменение значений ширины запрещенной зоны ϵ_g (а) и профиля краев зон (б) (Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn.

Отметим, что полученный результат является весомым аргументом в пользу корректности приближений и предположений, использованных при расчетах распределения электронной плотности.

Таким образом, результаты расчета распределения электронной плотности $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn_x$, выполненные на основе представленных результатов структурных исследований (выбор модели пространственного расположения атомов в n -ZrNiSn), указывают на донорную природу генерируемых в кристалле структурных дефектов.

Оказалось, что фиксируемый в результатах расчета и эксперимента факт изменения расположения уровня Ферми относительно края зоны проводимости носит более сложный, нелинейный характер, нежели просто дрейф под действием введенной в полупроводник n -ZrNiSn донорной примеси Ni. Расчеты показывают, что введение в n -ZrNiSn наименьших концентраций примесных атомов Ni приводит также к резкому уменьшению значений ширины запрещенной зоны ε_g от $\varepsilon_g(x=0) = 287.7$ до $\varepsilon_g(x=0.01) = 181.7$ мэВ (рис. 6, а). При больших концентрациях примеси Ni изменение значений ширины запрещенной зоны незначительно. При этом существенно изменяется профиль зон непрерывных энергий (рис. 6, б).

Таким образом, наблюдаемое в эксперименте резкое уменьшение значений удельного сопротивления $\rho(x)$ (рис. 4, а), энергии активации $\varepsilon_1^0(x)$ из уровня Ферми на уровень протекания зоны проводимости (рис. 5, а) связано как с увеличением концентрации дефектов донорной природы, так и с уменьшением энергетического зазора между зонами непрерывных энергий сильно легированного и компенсированного полупроводника, облегчающее заброс электронов из донорных уровней в зону непрерывных энергий n -ZrNiSn.

5. Выводы

Результатом проведенного комплекса исследований кристаллической структуры, энергетического спектра, электрокинетических и магнитных характеристик интерметаллического полупроводника n -ZrNiSn, сильно легированного примесью Ni, является обнаружение эффекта аккумуляции избыточного количества атомов Ni_{1+x} в тетраэдрических пустотах кристаллической структуры $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ до концентраций $0 \leq x \leq 0.30$, а также установлена донорная природа такого структурного дефекта. При этом, что принципиально важно, пространственное расположение атомов основной матрицы полупроводника не изменяется. Полученные результаты позволяют выдвинуть предположение, что для многих полупроводниковых соединений кубической симметрии со свойственными им сильными тетраэдрическими ковалентными связями и, как результат, с наличием в их кристаллических структурах вместительных тетраэдрических пустот, последние могут служить ловушка-

ми как для собственных атомов (их излишка), так и неконтролируемых чужеродных атомов, что генерирует неконтролируемые структурные дефекты, влияющие или определяющие свойства полупроводника.

Работа выполнена в рамках грантов Национальной академии наук Украины (№ 0106U000594) и Министерства образования и науки, молодежи и спорта Украины (№ ДР 0111U001088).

Список литературы

- [1] T.M. Tritt, M.A. Sabramanian. MRS Bulletin, **31**(3), 188 (2006).
- [2] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стаднык. *Интерметаллические полупроводники: свойства и применения* (Львов, Львовская политехника, 2011).
- [3] Ф.Г. Алиев, Н.Б. Брандт, В.В. Козырьков, В.В. Мошталков, Р.В. Сколоздр, Ю.В. Стаднык. Физика низких температур, **12** (5), 498 (1987).
- [4] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G.P. Meisner. Phys. Rev. B, **59** (13), 8615 (1999).
- [5] P. Larson, S.D. Mahanti, M.G. Kanatzidis. Phys. Rev. B, **62** (19), 12 754 (2000).
- [6] Y. Kawaharada, K. Kurosaki, H. Muta, M. Uno, S. Yamana. J. Alloys Comp., **381**, 9 (2004).
- [7] S.R. Culp, S.J. Poon, N. Hickman, T.M. Tritt, J. Blumm. Appl. Phys. Lett., **88** (16) 042106-1 (2006).
- [8] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [9] В.А. Ромака, D. Fruchart, Е.К. Нлil, Р.Е. Гладышевский, D. Gignoux, В.В. Ромака, Б.С. Кужель, Р.В. Крайовский. ФТП, **44** (3), 310 (2010).
- [10] R. Ferro, A. Saccone. *Intermetallic Chemistry* (Amsterdam, Elsevier, 2008).
- [11] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках* (М., Наука, 1972).
- [12] L.G. Akselrud, Yu.N. Grin, P.Yu. Zavalii, V.K. Pecharsky, V.S. Fundamenskii. 12th Eur. Crystallographic Meeting. Collected Abstract (M., Nauka, 1989) p. 155.
- [13] В.А. Ромака, Ю.В. Стаднык, В.В. Ромака, D. Fruchart, Ю.К. Гореленко, В.Ф. Чекурин, А.М. Горынь. ФТП, **41** (9), 1059 (2007).
- [14] H. Overhof, W. Beyer. Phil. Mag. B, **43** (3), 433 (1981).
- [15] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. ЖЭТФ, **61**, 816 (1971).
- [16] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. ЖЭТФ, **62**, 1156 (1972).

Редактор Т.А. Полянская

Accumulation effect of Ni atoms excess in crystal structure of n -ZrNiSn intermetallic semiconductor

V.A. Romaka^{*+}, P. Rogl[•], V.V. Romaka⁺,
Yu.V. Stadnyk[≠], E.K. Hlil[^], V.Ya. Krajovskii⁺,
A.M. Horyn[≠]

* Pidstryhach Institute for Applied Problems
of Mechanics and Mathematics
National Academy of Sciences of Ukraine,
79060 Lviv, Ukraine

+ National University „Lvivska Politechnika“,
79013 Lviv, Ukraine

• Institut für Physikalische Chemie,
Universität Wien, A-1090 Wien, Austria

≠ Franko Lviv National University,
79005 Lviv, Ukraine

^ Institut Néel, CNRS, BP 166,
38042 Grenoble Cedex 9, France.

Abstract The crystal structure, electron density distribution, energy state, electrokinetic and magnetic properties of n -ZrNiSn intermetallic semiconductor, heavily doped by Ni, were investigated. The effect of the accumulation of excess Ni_{1+x} atoms in tetrahedral vacancies of the semiconductor crystal structure, as well as the donor nature of these structural defects, which change the properties of the semiconductor, were established. Discussion of the results was carried out in the framework of the Shklovskii–Efros heavily doped and compensated semiconductor model.