

ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМУ ПРОВІДНОСТІ ІНТЕРМЕТАЛІЧНОГО НАПІВПРОВІДНИКА n -ZrNiSn, СИЛЬНО ЛЕГОВАНОГО ДОМІШКОЮ Lu

Ю. В. Стадник¹, Л. П. Ромака¹, Е. К. Гліль², В. В. Ромака³, А. М. Горинь¹, В. Я. Крайовський³

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна, e-mail: stadnyk_yuriy@franko.lviv.ua

²Лабораторія Нееля Національного центру наукових досліджень, ВР 166, 38042, Гренобль, Франція

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

(Отримано 27 грудня 2011 р.)

Досліджено кристалічну та електронну структури, енергетичні, електрокінетичні та магнітні характеристики інтерметалічного напівпровідника n -ZrNiSn, сильно легovanого акцепторною домішкою Lu в діапазонах: $T = 80 \div 400$ К, $N_A^{Lu} = 9.5 \times 10^{19}$ ($x = 0.005$) $\div 9.5 \times 10^{21}$ cm^{-3} ($x = 0.5$). Визначено особливості зміни кристалічної структури та область існування твердого розчину $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$. Експериментально виявлено передбачений розрахунками електронної структури перехід провідності діелектрик-метал (перехід Андерсона) $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$. Результати обговорено у межах моделі сильно легovanого та сильно компенсованого напівпровідника Шкловського–Ефроса.

Ключові слова: напівпровідник, акцепторна домішка, рівень Фермі.

PACS number(s): 71.20.Nr; 72.20.Pr; 72.80.Ga; 75.20.Ck; 81.05.Hd

I. ВСТУП

Інтерметалічний напівпровідник n -ZrNiSn (структурний тип MgAgAs, гранецентрована кубічна ґратка, просторова група № 216, символ Пірсона $cF12$) належить до напівпровідників $MNiSn$ (M — Ti, Zr, Hf), TiCoSb та $RNiSb$ (R — рідкісноземельний метал), які інтенсивно досліджують на предмет їхнього використання у процесі прямого перетворення теплової енергії в електричну, а також у засобах вимірювання температури [1–3]. Оптимізацію параметрів таких напівпровідників здійснюють легуванням їх акцепторними і/або донорними домішками [4]. Попередні дослідження n -ZrNiSn показали, що легування залежить від багатьох чинників, зокрема від природи домішки, особливостей кристалічної структури, режимів гомогенізуючого відпалу (температури, тривалості, умов охолодження) тощо. Виявилось, що найбільш суттєвим чинником є природа домішкових атомів, що зрозуміло, а також особливості кристалічної структури сполуки, пов'язані з її дефектністю [5, 6].

Уже в першому серйозному фізичному дослідженні сполуки ZrNiSn висловлена думка про часткову неупорядкованість її кристалічної структури і запропоновано т. з. "вакансійну модель" структури ZrNiSn [7]. Р. Сколоздра зі співробітниками [8], вивчаючи вплив умов відпалу на структурні та електрокінетичні характеристики ZrNiSn, запропонували модель сполуки, у якій атоми Zr та Sn частково заміщують один одного, генеруючи порівно структурні дефекти донорної та акцепторної природи. Однак у межах цієї "компенсаційної" моделі важко пояснити, наприклад, природу "ап'юріорного легування" ZrNiSn "донорними домішками", що проявляється від'ємними значеннями коефіцієнта термо-ЕРС та сталої Голла [9].

У роботі [5] запропоновано модель кристалічної структури сполуки ZrNiSn, яка (згідно з моделлю

є неупорядкованою (дефектною), а кристалографічна позиція атомів Zr на 1 ат. % зайнята атомами Ni, що породжує у кристалі структурні дефекти донорної природи з концентрацією порядку $N_D = 1.9 \times 10^{20}$ cm^{-3} . Останнє пояснює природу "ап'юріорного легування" ZrNiSn донорною домішкою та визначає подальший механізм входження домішкових атомів у структуру сполуки ZrNiSn.

Така часткова неупорядкованість структури сполуки ZrNiSn ("локальна аморфізація" [10]) створює серйозні труднощі під час розрахунків її електронної структури, пов'язані з вибором критеріїв для побудови комірки Вігнера–Зейтца. Так, Огут та Рабе [11] першими обчислили методом псевдопотенціалу зонний спектр сполук $MNiSn$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$), виходячи з упорядкованості їхньої кристалічної структури. Автори показали, що ці сполуки є напівпровідниками, та ідентифікували зони неперервних енергій, а також визначили положення рівня Фермі (ϵ_F) у забороненій зоні поблизу валентної зони. Авторів [11] чомусь не здивувала невідповідність між результатами експерименту, які вказували на електронний тип провідності ZrNiSn у температурному діапазоні $T = 1.6 \div 400$ К, та розрахованим розташуванням рівня Фермі біля валентної зони, що властиво напівпровідникам діркового типу провідності. Причина такої невідповідності полягає саме в некоректному виборі комірки Вігнера–Зейтца сполуки ZrNiSn.

Ішда зі співробітниками [12] першими задумалися над тим, наскільки отримана хвильова функція збігається з хвильовою функцією в реальних кристалах $MNiZ$, де $M = \text{Sc, Ti, Zr, Hf}$, а $Z = \text{Sn, Sb}$. Адже якщо внаслідок певних обставин атоми поміняти місцями, то структурний тип MgAgAs трансформується в інший, і, відповідно, радикально зміниться зонна структура кристала. Такими обставинами можуть бути температура, тривалість відпалу (приведення ре-

човини у стан термодинамічної рівноваги), способи охолодження (гартування чи відпуск) і т. д.

Ларсон зі співробітниками [13] спробували розвинути ідею, висловлену в [12], і для трьох різних варіантів розташування атомів у вузлах елементарної комірки сполуки ZrNiSn розрахували її зонну структуру методом плоских хвиль (FP-LMTO-PLW) у наближенні локальної густини (local density approximation — LDA) з градієнтною поправкою (generalized gradient approximation — GGA):

а) розміщення атомів відповідає структурному типу MgAgAs (впорядкований варіант структури);

б) поміняли місцями атоми Ni та Zr;

в) одночасно поміняли місцями атоми Sn і Zr, атоми Zr і Ni, атоми Ni і Sn.

Порівнявши результати розрахунків для різних варіантів комбінацій розташування атомів у вузлах елементарної комірки ZrNiSn з експериментальними результатами [7], автори [13] дійшли висновку, що кристалічна структура сполуки ZrNiSn є невпорядкованою, а її склад ($Zr_xSn_{1-x}Ni(Sn_xZr_{1-x})$) близький до запропонованого в праці [8], а при ($x = 0.8$) енергія системи мінімальна.

Звертаємо увагу на надзвичайно цікавий висновок, який можна зробити з досліджень авторів [13]. Адже алгоритм їхніх досліджень не передбачав спеціального вивчення структури ZrNiSn методами структурного аналізу, однак дав змогу виявити структурну невпорядкованість сполуки та значні деформації кристалічної ґратки. З іншого боку, зіставлення експериментальних результатів електрофізичних та магнітних досліджень легovanого напівпровідника з різними варіантами розрахунку його електронної структури, виконаними для різних варіантів розташування атомів у вузлах елементарної комірки, дає змогу вибрати той варіант, який найбільшою мірою відповідає результатам експерименту. Саме так міркуючи, автори [4, 5] розробили метод оптимізації моделі кристалічної структури напівпровідника на основі результатів розрахунку електронної структури та фізичних властивостей, що дає змогу отримати інформацію про структуру речовини, недосягну для нинішніх методів дослідження. У роботі [5] також виявлено взаємозв'язок структурних змін сильно легованих і сильно компенсованих напівпровідників (СЛСКН) та переходу провідності діелектрик-метал (перехід Андерсона) [14] і сформульовано критерій розчинності рідкісноземельних металів (R) у структурі сполуки ZrNiSn, коротка формула якого така: що менший атомний радіус рідкісноземельного металу, то більша їх кількість увійде у структуру сполуки ZrNiSn.

Отже, наявність значних структурних дефектів у n -ZrNiSn та генерація дефектів сумірних концентрацій при легуванні атомами, наприклад, рідкісноземельних металів R , робить досліджувані об'єкти сильно легованими і сильно компенсованими напівпровідниками [14]. У такому разі повинна бути кореляція між ступенем компенсації напівпровідника та амплітудою модуляції зон неперервних енергій, що є одним із головних висновків моделі Шкловського–Ефроса

[15, 16]. У запропонованій статті наведено нові результати вивчення кристалічної структури, розподілу електронної густини (DOS), електрокінетичні, магнітні та енергетичні характеристики інтерметалічного напівпровідника n -ZrNiSn, сильно легovanого домішковими атомами Lu. Оскільки Lu завершує ряд лантаноїдів, має повністю забудовану $4f$ -оболонку й найменший атомний радіус ($r_{Lu} = 0.173$ нм), то результати представлених досліджень повинні підтвердити (або заперечити) сформульований у праці [5] критерій розчинності рідкісноземельних металів (R) у структурі сполуки ZrNiSn, а також виявити взаємозв'язок структурних змін СЛСКН $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ та переходу провідності діелектрик-метал. Вимірювали температурні, концентраційні та польові залежності питомого опору (ρ), коефіцієнта термо-ЕРС (α), магнітної сприйнятливості (χ) у діапазонах: $T = 80 \div 400$ К, $N_A^{Lu} = 9.5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.005$) $\div 9.5 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.5$), $H \leq 1$ Тл. Методики синтезу зразків, фізичних досліджень та розрахунку DOS у межах самоузгодженого методу KKR-CPA-LDA наведено в [4].

II. ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$

Головною ідеєю цієї частини досліджень було максимально точно визначити динаміку зміни кристалічної структури напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, що враховує ступінь зайнятості кожної кристалічної позиції певним сортом атомів або їхньою статистичною сумішшю. Для прецизійного уточнення періодів кристалічної ґратки та встановлення кристалічних параметрів: координат атомів, теплових параметрів, зайнятості кристалічних позицій — використовували масиви даних, отриманих як методом порошку (дифрактометр HZG-4a, CuK_α -випромінювання), так і монокристала (дифрактометр Enraf-Nonius CAD-4, MoK -випромінювання). Розрахунки, пов'язані з розшифруванням та уточненням кристалічної структури $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, проведено за допомогою пакета програм WinCSD [17]. Фазовий та хімічний склад зразків контролювали за допомогою сканувальної електронної мікроскопії та мікросондового аналізу (сканувальний електронний мікроскоп JEOL-840A).

Рентгенівські фазовий та структурний аналізи зразків $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ показали відсутність на дифрактограмах слідів інших фаз, окрім основної, яка індексується у структурному типі MgAgAs. У впорядкованому варіанті атоми Zr займають правильну систему точок $4a$ (0, 0, 0), Ni — $4c$ (0.25, 0.25, 0.25), а Sn — $4b$ (0.5, 0.5, 0.5). Уточнення структури $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ показало, що атоми Lu займають кристалічну позицію Zr, а кристалічна структура напівпровідника упорядковується (табл.). На основі цього була розрахована модель розташування атомів у вузлах елементарної комірки $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, а фактор розбіжності з результатами рентгеноструктурних досліджень становив $R_{Br} = 2.2$ %.

Атоми	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_i \times 10^2 \text{ нм}^2$
Zr*	4a	0	0	0	0.62(5)
Ni	4c	0.25	0.25	0.25	0.39(4)
Sn	4b	0.5	0.5	0.5	0.61(4)

Таблиця. Розподіл і параметри теплового коливання атомів у структурі $Zr_{0.92}Lu_{0.08}NiSn$ ($a = 0.61222 \text{ нм}$, $R_{Br} = 2.2 \%$, $*Zr = 0.92Zr + 0.08Lu$).

На рис. 1,а показана зміна значень параметра елементарної комірки $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ $a(x)$, значення яких збільшуються в дослідженому діапазоні концентрацій. Однак у зразках зі складами $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, $x > 0.45$, залежність $a(x)$ відхиляється від лінійної, а досліджувані зразки стають багатофазними. Ця концентрація є межею розчинності атомів Lu у структурі сполуки $ZrNiSn$. Звертаємо також увагу на екстремум та дві лінійні ділянки на залежності $a(x)$: $0 \leq x \leq 0.01$ та $x \geq 0.01$. Така, на перший погляд, незначна особливість у поведінці $a(x)$ є характерною для раніше досліджених твердих розчинів $Zr_{1-x}R_xNiSn$ [6] і підтверджує правильність запропонованої в [5] моделі кристалічної структури сполуки $ZrNiSn$ та механізму її трансформації при введенні атомів рідкісноземельних металів.

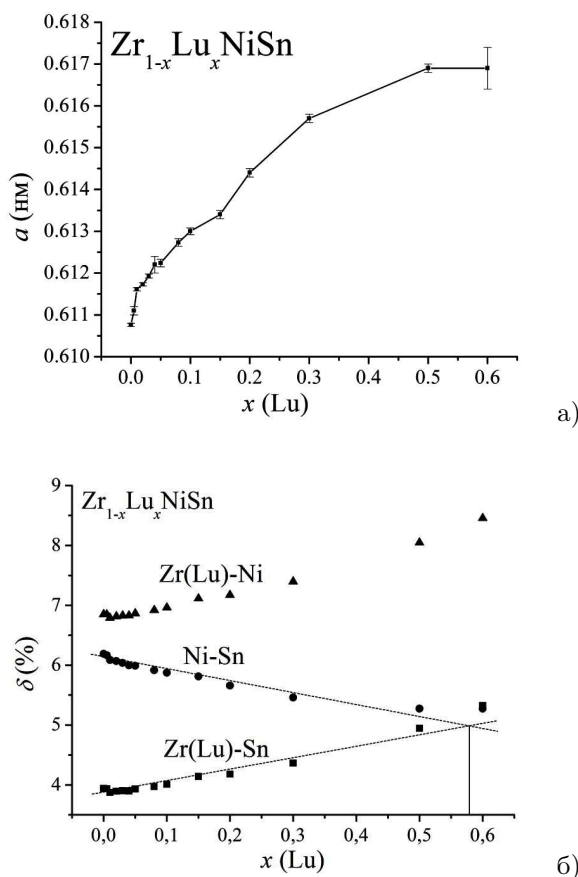


Рис. 1. Зміна значень параметра елементарної комірки $a(x)$ (а) та відносного скорочення міжатомних відстаней $\delta(x)$ (б) у кристалічній структурі $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$.

Справді, якщо у вихідній структурі $ZrNiSn$ позиції атомів Zr частково зайняті атомами меншого розміру

Ni, то при легуванні напівпровідника атомами рідкісноземельного металу на ділянці $0 \leq x \leq 0.01$ відбувається витіснення атомів меншого розміру Ni ($r_{Ni} = 0.124 \text{ нм}$) атомами значно більшого розміру Lu ($r_{Lu} = 0.173 \text{ нм}$). При концентраціях домішки ≥ 0.01 всі атоми Ni будуть витіснені з позиції атомів Zr ($r_{Zr} = 0.160 \text{ нм}$) і відбудеться заміщення атомів Zr на Lu з близькими за значеннями атомними радіусами. У такому разі амплітуда зміни параметра елементарної комірки $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ на ділянках $a(x)$: $0 \leq x \leq 0.01$ та $x \geq 0.01$ буде різною; у першому випадку ця зміна буде більшою, на що вказує більший кут нахилу залежності $a(x)$, а це можливе лише при частковій зайнятості позицій атомів Zr атомами меншого розміру Ni.

Розрахунки структури показали, що міжатомні відстані Ni-Zr(Lu), Sn-Ni та Sn-Zr(Lu) менші, ніж сума відповідних атомних радіусів, що також характерно для всіх раніше досліджених твердих розчинів $Zr_{1-x}R_xNiSn$. Зі збільшенням вмісту атомів Lu значення відносного скорочення (δ) між атомами Ni-Zr(Lu) та Sn-Zr(Lu) збільшуються, а між атомами Sn-Ni — зменшуються (рис. 1,б). Отже, під час уведення у сполуку $ZrNiSn$ атомів рідкісноземельного металу Lu відбувається деформація елементарної комірки. При певних концентраціях атомів Lu генеровані у структурі деформації руйнують елементарну комірку, а структура типу MgAgAs перестає існувати й переходить у більш стабільну типу TiNiSi. Оскільки атомні радіуси рідкісноземельних металів монотонно зменшуються зі збільшенням кількості 4f-електронів (зростає сила кулонівської взаємодії електронів 4f-оболонки з ядром), логічно припустити, що концентрація атомів рідкісноземельних металів, при якій відбувається руйнування структури типу MgAgAs, також збільшуватиметься зі збільшенням кількості 4f-електронів.

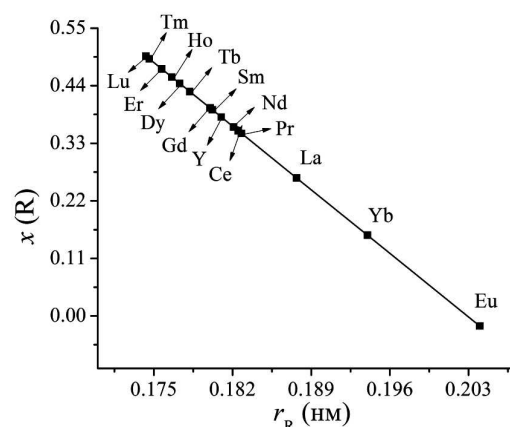


Рис. 2. Залежність протяжності області розчинності атомів рідкісноземельних металів у сполуці $ZrNiSn$.

Розрахунки структури $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ також показують, що точка перетину деформаційних залежностей уздовж напрямів Ni-Sn та Zr-Sn збігається з концентрацією атомів Lu, починаючи з якої досліджені зразки стають багатофазними. Ця точка визначає

межу існування твердого розчину $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$. На рис. 2 наведено отриману залежність протяжності області розчинності домішкових атомів рідкісноземельних металів у сполуці $ZrNiSn$ (область існування твердого розчину заміщення $Zr_{1-x}R_xNiSn$). Видно, що результати структурних досліджень $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ повністю узгоджуються з раніше отриманими результатами введення у структуру сполуки $ZrNiSn$ атомів рідкісноземельних металів. Той факт, що залежність має лінійний характер, є зрозумілим, оскільки значення атомних радіусів рідкісноземельних металів також монотонно зменшуються ("лантанодний стиск"). Таким чином, легування n - $ZrNiSn$ атомами Lu приводить до упорядкування та стабілізації структури $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, атоми Lu займають лише кристалогра-

фічні позиції атомів Zr , генеруючи структурні дефекти акцепторної природи. Окрім того, це дає змогу з високою точністю легувати напівпровідник та отримувати матеріал з наперед заданими характеристиками в діапазоні концентрацій $0 \leq x < 0.50$. Такий широкий діапазон існування твердого розчину $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ дозволяє одержувати ряд термоелектричних матеріалів як з від'ємними, так і з додатними значеннями коефіцієнта термо-ЕРС. Можемо також прогнозувати відтворюваність та стабільність властивостей напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, що дають змогу керувати основними фізичними закономірностями функцій перетворення термоелектричних і термометричних матеріалів.

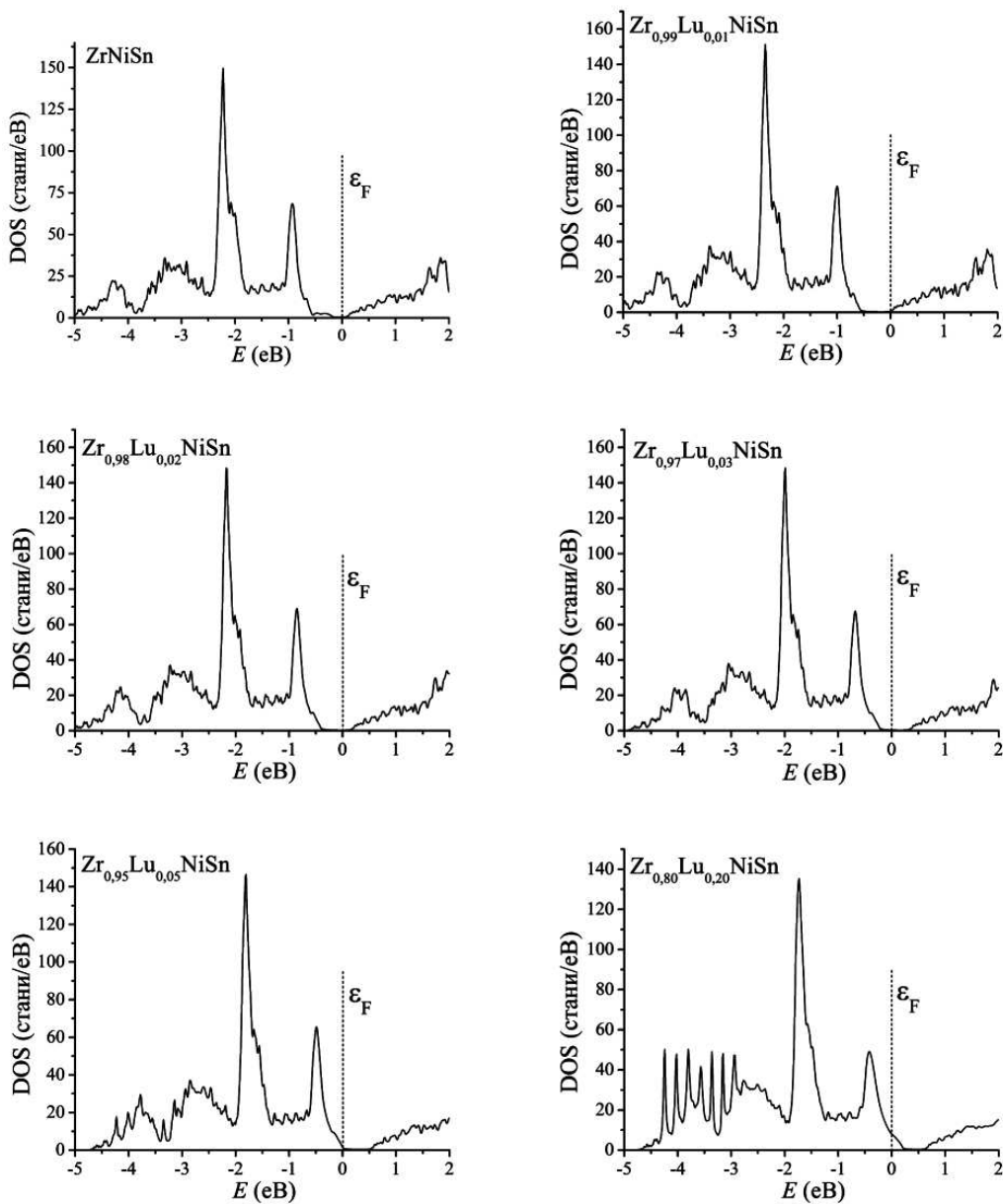


Рис. 3. Розподіл густини станів (DOS) $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$.

III. ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗПОДІЛУ ГУСТИНИ СТАНІВ $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі, значень електропровідності, коефіцієнта термо-ЕРС, магнітної сприйнятливості при легуванні n -ZrNiSn акцепторною домішкою Lu розраховано розподіл електронної густини $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ (рис. 3). Враховуючи, що легування n -ZrNiSn домішкою Lu впорядковує кристалічну структуру, розрахунки DOS ZrNiSn проведено для її неупорядкованої структури, а $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ — впорядкованої. Розрахунки показують, що введення найменших концентрацій атомів Lu приводить до зміни електронної системи $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, пов'язаної з появою в забороненій зоні напівпровідника електронного типу провідності домішкових акцепторних рівнів, які є енергетично більш вигідними. Як наслідок, зменшується концентрація вільних електронів, рівень Фермі, що розділяє зайняті та вільні електронні стани, починає дрейфувати від краю зони провідності до середини забороненої зони. При концентрації атомів Lu, що відповідає складу $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, $x \approx 0.02$, рівень Фермі перетинає середину забороненої зони, а ступінь компенсації напівпровідника є близьким до стану повної компенсації. Наступні збільшення концентрації домішкових атомів Lu супроводжуються підходом рівня Фермі до краю валентної зони та її перетином (перехід Андерсона), а дірки стають основними носіями електричного струму.

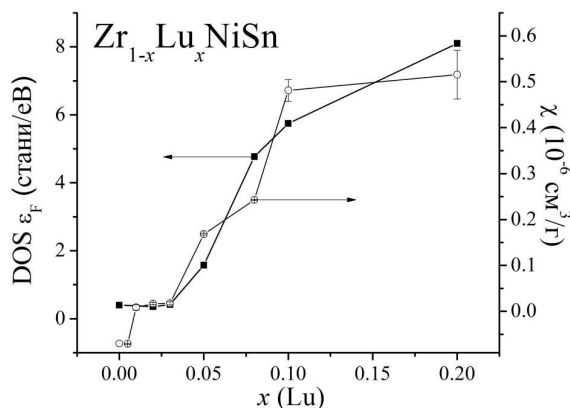


Рис. 4. Зміна значень магнітної сприйнятливості (χ) (експеримент) та густини станів на рівні Фермі (DOS_{ϵ_F}) $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$.

Докладніше дослідимо процеси, які зумовлюють зміну значень густини станів на рівні Фермі для $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ на ділянці концентрацій, $0 \leq x \leq 0.03$. Як видно з рис. 4, значення густини станів на рівні Фермі зменшуються до значень концентрації $x \approx 0.02$, а потім плавно зростають до значень $x \approx 0.03$ (залежність $DOS_{\epsilon_F}(x)$ проходить через мінімум при $x \approx 0.02$). Така поведінка зумовлена дрейфом рівня Фермі від дна зони провідності (де перебував рівень Фермі у n -ZrNiSn) у напрямку до середини забороненої зони при введенні в напівпровідник електронного типу провідності акцепторної домішки Lu. В око-

лі концентрацій домішки $x \approx 0.02$ рівень Фермі буде рівновіддаленим від зон неперервних енергій — розташується посередині забороненої зони напівпровідника (реалізується ситуація, подібна до стану власного напівпровідника). Із подальшим збільшенням концентрації акцепторів, $0.02 < x$, рівень Фермі дрейфуватиме тепер уже в напрямку валентної зони, яку перетне в околі концентрацій $x \approx 0.16$.

Дрейф рівня Фермі в напрямку до валентної зони після проходження середини забороненої зони супроводжуватиметься спочатку незначним збільшенням значень густини станів на рівні Фермі, а з підходом до зони та її перетином залежність $DOS_{\epsilon_F}(x)$ змінюється набагато суттєвіше. Після входження рівня Фермі у валентну зону швидкість зміни значень густини станів (нахил залежності $DOS_{\epsilon_F}(x)$ у діапазоні концентрацій акцепторної домішки Lu, $x \geq 0.16$) зменшується, однак монотонно зростає. Входження рівня Фермі у валентну зону є свідченням переходу провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [14].

Наведені міркування мають однозначне експериментальне підтвердження, на чому ми докладніше зупинимося нижче. Зараз акцентуємо на тих результатах, які слід очікувати при електрокінетичних дослідженнях $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$. Так, у $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, $x \approx 0.02$, відбувається зміна знака коефіцієнта термо-ЕРС з від'ємного на додатний, а значення питомого електроопору є максимальними; напівпровідник близький до стану повної компенсації — концентрація введених акцепторів є достатньою, щоб захопити практично всі вільні електрони. У цьому контексті надзвичайно показовими є результати досліджень концентраційних залежностей магнітної сприйнятливості для $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, які підтверджують висновок про зміну електронного стану напівпровідника. Відомо, що n -ZrNiSn є слабким діамagnetиком ($\chi = -0.07 \times 10^{-6}$ см³/г) [4]. При введенні в n -ZrNiSn найменш досяжної в експерименті концентрації Lu, що відповідає складу $x = 0.005$, досліджений зразок залишався, як і сполука ZrNiSn, слабким діамagnetиком. Цей результат був передбачуваним, оскільки атоми Lu не мають локального магнітного моменту через повну забудову $4f$ -оболонки. За більших концентрацій Lu зразки ставали парамагнетиками Паулі. У такому випадку зміна значень χ для $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ пов'язана саме зі зміною електронної системи напівпровідника і визначатиметься магнітною сприйнятливістю основних носіїв струму, зокрема їх концентрацією n (для парамагнетика Паулі $\chi \sim n$). Оскільки домішка Lu генерує у кристалі n -ZrNiSn структурні дефекти акцепторної природи, то подібно змінюватимуться значення магнітної сприйнятливості для $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$. На рис. 4 показана також зміна значень густини станів (сумарна) на рівні Фермі $DOS_{\epsilon_F}(x)$ для $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ порівняно зі зміною значень χ . Можемо переконатися, що хід залежностей $DOS_{\epsilon_F}(x)$ практично збігається з експериментально встановленою поведінкою зміни значень $\chi(x)$ для $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$. Проведені дослідження електронної структури $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ дали змогу розрахувати зміну значень електрокінетичних

коєфіцієнтів як зі зміною концентрації, так і температури. Так, для розрахунку коєфіцієнта термо-ЕРС α для $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ як робочу формулу використували співвідношення (1)

$$\alpha = \frac{2\pi^2 k^2 T}{3 e} \left(\frac{d}{d\varepsilon} \ln N(\varepsilon_F) \right), \quad (1)$$

де $N(\varepsilon_F)$ — густина станів на рівні Фермі. На рис. 5, як приклад, наведено результати розрахунку $\alpha(x)$ для $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ за різних температур. У наступному підрозділі, присвяченому експериментальним дослідженням $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, можемо встановити ступінь відповідності експерименту та розрахунків щодо зміни значень $\alpha(x)$.

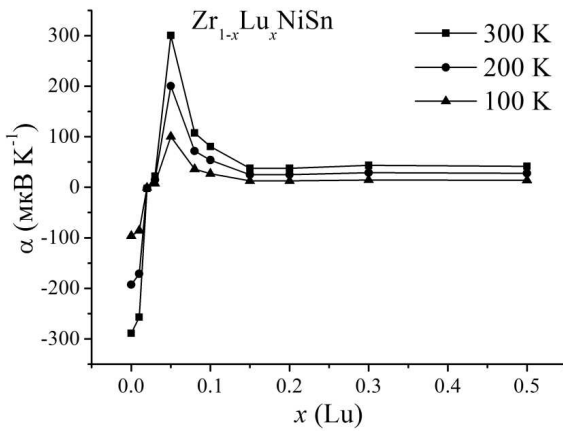


Рис. 5. Обчислена зміна значень коєфіцієнта термо-ЕРС (α) для $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ при різних температурах.

IV. ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$

Температурні залежності питомого електроопору $\rho(1/T)$ та коєфіцієнта термо-ЕРС $\alpha(1/T)$ для зразків $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ показано на рис. 6. Як впливає з наведених залежностей, зразки $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, $x < 0.20$ виявляють напівпровідникові властивості — питомий електроопір зменшується з підвищенням температури, а на залежностях $\ln \rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ наявні високо- та низькотемпературні активаційні ділянки. Для зразків, у яких концентрація домішки Lu становить $x \geq 0.20$, провідність напівпровідника має металічний характер — електроопір зростає з підвищенням температури. Залежності $\ln \rho(1/T)$ описуються за допомогою відомого виразу (2)

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1^\rho}{k_B T}\right) + \rho_3^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_3^\rho}{k_B T}\right), \quad (2)$$

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму з рівня Фермі на рівень протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, — стрибкову провідність.

Своєю чергою, температурні залежності коєфіцієнта термо-ЕРС $\alpha(1/T)$ для $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ можуть бути апроксимовані за допомогою такої залежності:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left(\frac{\varepsilon_V^\alpha}{k_B T} - \gamma + 1 \right), \quad (3)$$

де γ — параметр, що залежить від природи розсіювання.

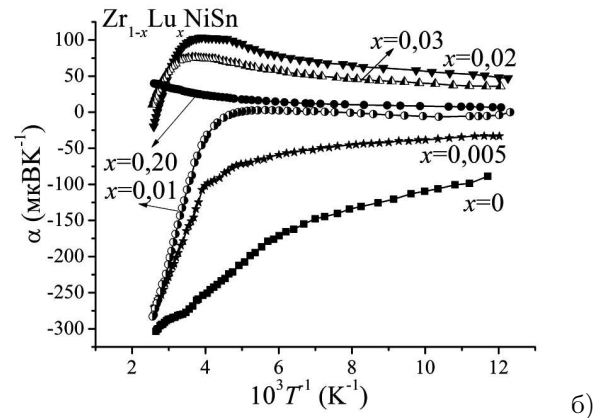
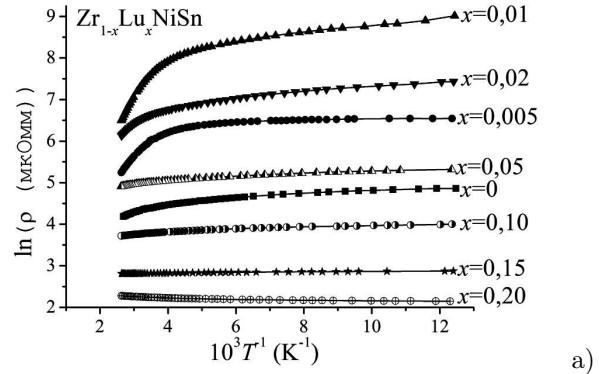
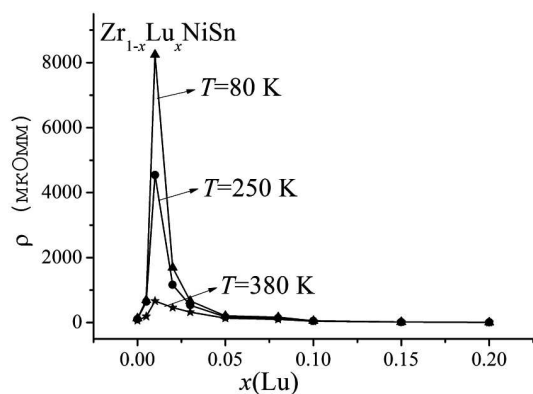


Рис. 6. Температурні залежності питомого електроопору (а) та коєфіцієнта термо-ЕРС (б) $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$.

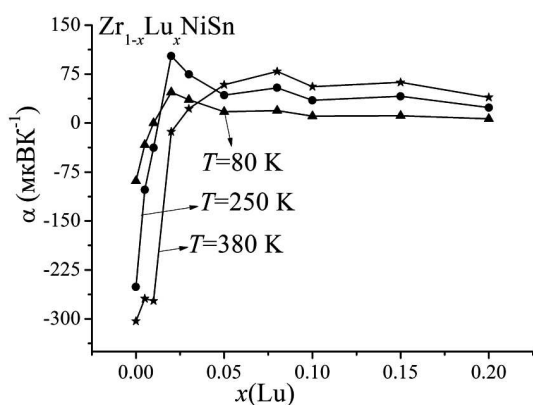
Уведення найменших концентрацій домішки Lu супроводжується збільшенням значень питомого електроопору $\rho(x)$ (рис. 7,а), наприклад, при $T = 80$ К, від $\rho_{x=0} = 129.1$ мкОм·м до $\rho_{x=0.01} = 8246.1$ мкОм·м. Така поведінка $\rho(x)$ зрозуміла й пов'язана зі зменшенням густини станів на рівні Фермі при збільшенні ступеня компенсації напівпровідника електронного типу провідності під час введення акцепторної домішки. Максимум на залежності $\rho(x)$ відповідає стану, близькому до повної компенсації напівпровідника — концентрації дефектів донорної та акцепторної природи максимально урівноважені, а в електропровідності одночасно беруть участь вільні електрони та дірки, а також стрибки носіїв по локалізованих станах. Зменшення значень $\rho(x)$ при $x \geq 0.02$ ми пов'язуємо із перетинном рівнем Фермі середини забороненої зони та дрейфом у напрямку валентної зони, що супроводжується збільшенням концентрації вільних дірок шляхом їх термічного закиду з рівня Фермі на рівень протікання валентної зони. Характер зміни значень коєфіцієнта термо-ЕРС $\alpha(x)$ для $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ (рис. 7,б) узгоджується з наведеними вище аргументами стосовно

участі в електропровідності одночасно кількох типів носіїв струму, концентрація яких одночасно змінюється залежно як від кількості уведених атомів Lu, так і температури.

Збільшення $\rho(x)$ на ділянці $x = 0 \div 0.01$ ми пов'язали зі зменшенням внеску вільних електронів напівпровідника через їх захоплення акцепторами. На цій же концентраційній ділянці значення $\alpha(x)$ є від'ємними, вказуючи на електронний тип провідності напівпровідника, а зменшення значень $\alpha(x)$ показує зменшення внеску електронів у провідність $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$. Максимуми на залежностях $\rho(x)$, коли концентрації електронів і дірок є близькими, відповідають зміні типу провідності, а значення $\alpha(x)$ близькі до нуля. При концентраціях $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, $x \geq 0.02$ вільні дірки визначають провідність напівпровідника, про що свідчить додатний знак коефіцієнта термо-ЕРС. Практична незмінність значень питомого електроопору та коефіцієнта термо-ЕРС $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ при $x > 0.15$ вказує на перетин рівня Фермі та рівня протікання валентної зони — реалізується перехід електропровідності діелектрик–метал, що є переходом Андерсона.



а)



б)

Рис. 7. Концентраційні залежності питомого електроопору (а) та коефіцієнта термо-ЕРС (б) $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$.

Звертаємо увагу на ідентичність залежностей $\alpha(x)$ для $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, одержаних як шляхом розрахунків із використанням обчислених значень густини станів на рівні Фермі (рис. 5), так і отриманих з експериментальних досліджень (рис. 7,б). Така близькість залежностей як за формою, так і за значення-

ми є свідченням того, що вибрана модель структури $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ адекватно описує просторове розташування атомів.

Із високо- та низькотемпературних активаційних ділянок залежностей $\ln \rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ на основі співвідношень (2) та (3) обчислено значення енергій активації (рис. 8). Як показано у [18], значення ε_1^ρ та ε_1^α , встановлені з активаційних ділянок залежностей $\ln \rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ відповідно, суттєво відрізняються: значення ε_1^ρ дають енергетичний зазор між рівнем Фермі та протікання, а ε_1^α — значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій. Значення енергій активації ε_3^ρ та ε_3^α відповідно сумірні зі ступенем заповнення дрібномасштабної флуктуації та її амплітудою. Отримані результати, з одного боку, підтверджують зроблені вище висновки стосовно механізмів провідності $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, а з іншого, визначають параметри амплітуди модуляції енергетичних зон та їх “тонкої структури” [15, 16, 18].

Значення $\varepsilon_1^\rho(x=0) = 28.9$ меВ показує віддаленість рівня Фермі від краю рухливості зони провідності n - $ZrNiSn$, про що свідчать від'ємні значення $\alpha(x)$. Уведення найменшої концентрації домішки Lu віддаляє рівень Фермі від краю зони провідності. Значення $\varepsilon_1^\rho(x=0.01) = 157.0$ меВ відображає розташування рівня Фермі в напівпровіднику, стан якого є близьким до повної компенсації — близько середини забороненої зони. Однак у цьому зразку є незначна перекомпенсація акцепторами, на що вказують додатні значення $\alpha(x)$. У такому випадку значення енергії активації $\varepsilon_1^\rho(x=0.01)$ показують віддаленість рівня Фермі від рівня протікання валентної зони. Стрімкий спад залежності $\varepsilon_1^\rho(x)$ в інтервалі $x = 0.01 \div 0.05$, а також лінійне зменшення на ділянці $x = 0.05 \div 0.15$ характеризує динаміку руху рівня Фермі до рівня протікання валентної зони.

Виходячи з лінійного характеру залежності $\varepsilon_1^\rho(x)$ на ділянці $x = 0.05 \div 0.15$, можемо визначити швидкість дрейфу рівня Фермі в напрямку валентної зони та в самій зоні: $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 1.5$ меВ/ат.%. Той факт, що значення $\varepsilon_1^\rho(x)$ при $x > 0.15$ дорівнює нулеві, говорить про перетин рівнів Фермі та протікання валентної зони, а в цих зразках будуть відсутні високотемпературні активаційні ділянки на залежностях $\ln \rho(1/T)$ (рис. 6,а). Поведінка $\varepsilon_1^\rho(x)$ повною мірою узгоджується з моделлю Шкловського-Ефроса стосовно енергетичного стану сильно легованого та компенсованого напівпровідника [15, 16]. Справді, у повністю компенсованому напівпровіднику амплітуда великомасштабної флуктуації є найбільшою, збігається зі значенням енергії активації з рівня Фермі на рівень протікання, а рівень Фермі розташовується по середині забороненої зони. Як видно з рис. 8,а, максимальні значення $\varepsilon_1^\alpha(x)$ є при концентраціях $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, $x \approx 0.015$, близьких до стану повної компенсації. Після перекомпенсації $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ зменшення значень $\varepsilon_1^\alpha(x)$ вказує на зменшення амплітуди модуляції зон неперервних енергій. Із рис. 8 також впливає, що наявна кореляція в поведінці залежностей $\varepsilon_1^\rho(x)$ та

$\varepsilon_1^\alpha(x)$, а також між значеннями глибини потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації $\varepsilon_3^\alpha(x)$ та ступенем заповнення цієї потенціальної ями, яка пропорційна значенням $\varepsilon_3^\alpha(x)$ (рис. 8,б). Из наведеного випливає, що результати електрокінетичних характеристик $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ та одержані з них енергетичні параметри напівпровідника повною мірою узгоджуються з результатами розрахунку його електронної структури. Така узгодженість засвідчує як коректність запропонованої моделі кристалічної структури $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$, так і підходів при виборі методу розрахунків розподілу електронної густини напівпровідника.

На основі проведених досліджень можемо стверджувати, що отриманий напівпровідниковий твердий розчин $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ є перспективним термометричним матеріалом, зокрема для виготовлення на його основі чутливих елементів термометрів опору для роботи в широкому температурному діапазоні (1.7 ÷ 1100 К). Температурний коефіцієнт опору (ТКО) таких термоелементів на основі $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ є в ~100 разів більшим від ТКО металів, однак поступається

значенням ТКО класичних напівпровідників. Водночас жодний із відомих напівпровідників не забезпечує однозначних та стабільних термометричних характеристик у діапазоні температур 1.7 ÷ 1100 К.

V. ВИСНОВКИ

Отже, у результаті проведених комплексних досліджень кристалічної структури, енергетичного спектра, електрокінетичних та магнітних властивостей інтерметалічного напівпровідника n - $ZrNiSn$, сильнолегованого акцепторною домішкою Lu, вдалося спрогнозувати та отримати новий і перспективний термометричний матеріал $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ з високими та стабільними експлуатаційними характеристиками. Робота виконана в межах грантів Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України (№ ДР 0111U001088) й Національної академії наук України (№ 0106U000594). Висловлюємо подяку проф. Ромаці В. А. за корисну дискусію і цінні поради під час підготовки рукопису статті.

-
- [1] T. M. Tritt, M. A. Subramanian, *Mat. Res. Sci. Bull.* **31**, 188 (2006).
- [2] S. R. Culp, S. J. Poon, N. Hickman, T. M. Tritt, J. Blumm, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 042106-1 (2006).
- [3] Y. Kawaharada, H. Uneda, H. Muta, K. Kurosaki, S. Yamanaka, *J. Alloys Comp.* **364**, 59 (2004).
- [4] В. А. Ромака, В. В. Ромака, Ю. В. Стадник, *Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування* (Львів, вид-во НУ "Львівська політехніка", 2011).
- [5] В. А. Ромака *и др.*, *Физ. техн. полупр.* **44**, 310 (2010).
- [6] В. А. Ромака *и др.*, *Физ. техн. полупр.* **43**, 1157 (2009).
- [7] Ф. Г. Алиев *и др.*, *Письма журн. эксп. теор. физ.* **45**, 535 (1987).
- [8] Р. В. Сколоздра, *Станіди перехідних і рідкісноземельних елементів* (Львів, вид-во "Світ", 1993).
- [9] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli, G. P. Meisner, *Phys. Rev. B* **59**, 8615 (1999).
- [10] D. Fruchart *et al.*, *J. Alloys Comp.* **438**, 8 (2007).
- [11] S. Ögut, K. M. Rabe, *Phys. Rev. B* **51**, 10443 (1995).
- [12] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, S. Asano, *Physica B* **237-238**, 363 (1997).
- [13] P. Larson, S.D. Mahanti, M.G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* **62**, 12754 (2000).
- [14] Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников* (Москва, Наука, 1979).
- [15] Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Журн. эксп. теор. физ.* **61**, 816 (1971).
- [16] Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Журн. эксп. теор. физ.* **62**, 1156 (1972).
- [17] L. G. Akselrud, Yu. N. Grin, P. Yu. Zavali, V. K. Pecharsky, V. S. Fundamenski, in *12th European Crystallographic Meeting. Collected Abstract. Vol. 3* (Moscow, Nauka, 1989), p. 155.
- [18] В. А. Ромака *и др.*, *Физ. техн. полупр.* **41**, 1059 (2007).

PECULIARITIES OF CONDUCTION MECHANISM IN n -ZrNiSn INTERMETALLIC SEMICONDUCTOR HEAVILY DOPED WITH Lu IMPURITY

Yu. V. Stadnyk¹, L. P. Romaka¹, E. K. Hlil², V. V. Romaka³, A. M. Horyn¹, V. Ya. Krayovsky³

¹Ivan Franko National University of Lviv, 6, Kyryla and Mefodiya St., Lviv, UA-79005, Ukraine,

e-mail: stadnyk_yuriy@franko.lviv.ua

²Institut Néel, CNRS, BP 166, 38042, Grenoble Cedex 9, France

³National University "Lvivska Politechnika", 12, S. Bandery St., Lviv, UA-79013, Ukraine

The crystal and electronic structure, energy state, electrokinetic and magnetic characteristics of the n -ZrNiSn intermetallic semiconductor heavily doped with Lu acceptor impurity were investigated in ranges: $T = 80 \div 400$ K, $N_A^{Lu} = 9.5 \times 10^{19}$ ($x = 0.005$) ÷ 9.5×10^{21} cm^{-3} ($x = 0.5$). Peculiarities of crystal structure transformation and the existence region of $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$ solid solution were established. Insulator-metal transition (Anderson transition) expected by electronic structure calculations was found experimentally for the $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$. Discussion of results was carried out in the Efros-Shklovsky model of a heavily doped and compensated semiconductor.