

УДК 537.311.322

ISSN 1729-4428

В.А. Ромака^{1,2}, П. Рогль³, Ю.В. Стадник⁴, Л.П. Ромака⁴,
Е.К. Хліль⁵, В.Я. Крайовський², А.М. Горинь⁴, О.І. Лах⁶

Виявлення механізму генерування структурних дефектів донорної природи в інтерметалічному напівпровіднику *n*-ZrNiSn

¹Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. Підстригача НАН України,
вул. Наукова, 3-б, 79060, Львів, Україна;

²Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна;

³Інститут фізичної хімії Віденського університету, А-1090 Відень, Австрія;

⁴Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна;

⁵Інститут Нееля Національного центру наукових досліджень, ВР 166, 38042 Гренобль, Франція;

⁶АТЗТ «НВО «Термоприлад» ім. В.І. Лаха, вул. Наукова, 3, 79060, Львів, Україна

Досліджені кристалічна структура, розподіл електронної густини, енергетичні, кінетичні та магнітні характеристики інтерметалічного напівпровідника *n*-ZrNiSn, сильнолегованого домішкою Ni. Виявлено ефект та встановлено механізм акумулювання надлишкових атомів Ni_{1+x} у тетраедричних порожнинах кристалічної структури напівпровідника, а також показана донорна природа такого структурного дефекту.

Ключові слова: кристалічна та електронна структури, напівпровідник, електропровідність.

Стаття постуила до редакції 23.08.2012; прийнята до друку 15.12.2012.

Вступ

Інтерметалічний напівпровідник *n*-ZrNiSn є одним з найбільш досліджуваних термоелектричних матеріалів, оскільки володіє високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [1]. Оптимізація параметрів термоелектричних матеріалів на основі *n*-ZrNiSn для отримання максимальних значень термоелектричної добротності *Z* здійснюється шляхом сильного легування напівпровідника ($Z = a^2 s / k$, де *s* – питома електропровідність, *a* і *k* – коефіцієнти термо-ЕРС та теплопровідності, відповідно) [2].

Аналіз результатів попередніх досліджень напівпровідника *n*-ZrNiSn у провідних світових дослідницьких центрах виявив суттєву різницю (на порядки) у значеннях його параметрів при однакових температурах, зокрема, значень *s*, *a* та магнітної сприйнятливості *c* [2 - 5]. Оскільки чистота вихідних компонентів сполуки ZrNiSn є практично однаковою у всіх лабораторіях, а також подібними є методики синтезу та режими приведення сполуки у рівноважний стан (гомогенізуючий відпал), то що проковує не відтворюваність характеристик напівпровідника *n*-ZrNiSn, який претендує на промислове використання у процесах перетворення

теплової енергії в електричну?

У запропонованій роботі здійснено спробу отримати відповідь на це запитання. У попередніх дослідженнях *n*-ZrNiSn вдалося встановити, що кристалічна структура напівпровідника є неупорядкованою – кристалографічна позиція атомів Zr ($4d^2 5s^2$) до ~ 1 ат.% ($y \leq 0,01$) зайнята атомами Ni ($3d^8 4s^2$), що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи і пояснює механізм «апріорного легування» донорною домішкою, а напівпровідник стає сильнолегованим та сильнокомпенсованим (СЛСКН) [6]. При наявності такого структурного дефекту формулу сполуки можна записати $(Zr_{1-y}Ni_y)NiSn$ [7].

Уведення у структуру ZrNiSn, наприклад, атомів рідкісноземельних металів (*R_x*) шляхом заміщення атомів Zr генерує структурні дефекти акцепторної природи. При цьому відбувається упорядкування кристалічної структури $Zr_{1-x}R_xNiSn$ – атоми меншого розміру Ni ($r_{Ni} = 0,125$ нм) повертаються з позиції Zr ($r_Zr = 0,160$ нм) у власну позицію, а також має місце перекомпенсація напівпровідника і дірки стають головними носіями електрики [7].

Аналізуючи діаграму фазових рівноваг системи Zr-Ni-Sn ми також зауважили, що поруч зі сполукою ZrNiSn (структурний тип MgAgAs, просторова група $F\bar{4}3m$) існує сполука ZrNi₂Sn (структурний тип

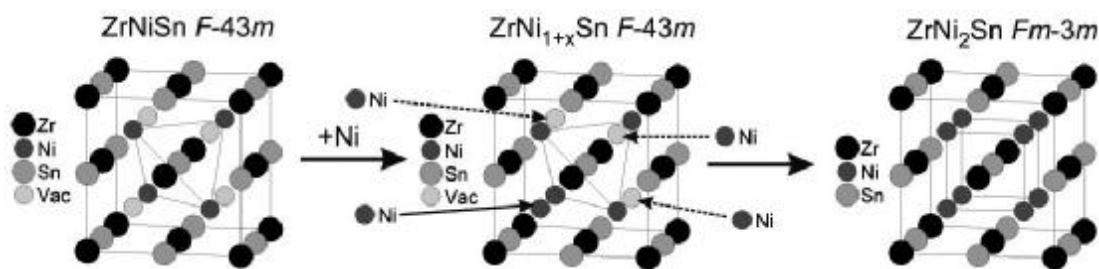


Рис. 1. Механізм трансформації кристалічної структури сполуки $ZrNiSn$ у $ZrNi_2Sn$ при акумулюванні надлишкових атомів Ni_{1+x} в тетраедричних порожнинах кристалічної структури (зайняття атомами Ni вакантних позицій).

$MnCu_2Al$, просторова група $Fm\bar{3}m$). Більше того, виявилося, що кристалічні структури згаданих сполук не лише відносяться до кубічної сингонії, а є спорідненими: $ZrNi_2Sn$ – фаза Гейслера, а $ZrNiSn$ – фаза напів-Гейслера (half-Heusler) [2]. Головна відмінність між фазами полягає у тому, що фаза Гейслера є центросиметричною, а фаза напів-Гейслера – нецентросиметричною. Відсутність центра симетрії у фазі напів-Гейслера обумовлена наявністю сильних тетраедричних зв'язків між атомами, що і забезпечує напівпровідникові властивості сполуки. Окрім того, через різну симетрію сполук $ZrNiSn$ і $ZrNi_2Sn$ не існує неперервного твердого розчину між ними [10], що нижче буде підтверджено експериментально.

Особливістю кристалічної структури сполуки $ZrNiSn$, як і багатьох напівпровідників, кристалічні структури яких відносяться до кубічної сингонії (нецентросиметричні) [2], є наявність у структурах тетраедричних порожнин (рис. 1). Якщо припустити, що у даних порожнинах можуть розташовуватися атоми найменшого розміру, наприклад, «надлишкові» атоми Ni або домішкові (чужі) атоми, тобто розглядати порожнину як вакансію (Vac) кристаліграфічної позиції 4d для атома найменшого розміру, то зайняття, наприклад, атомом Ni позиції 4d (заповнення вакансії) призведе до зміни симетрії кристалу та реалізації при певних концентраціях атомів Ni сполуки $ZrNi_2Sn$.

Саме споріднений характер кристалічних структур сполук $ZrNiSn$ та $ZrNi_2Sn$ наштовхнув на формулювання проблеми, дослідженню якої присвячено дану роботу.

По-перше, а чи не розташовуються атоми Ni у сполуці $ZrNiSn$, окрім власної кристаліграфічної позиції і частково, до 1 ат.%, у позиції Zr [7], у тетраедричних порожнинах кристалічної структури $ZrNiSn$, неконтрольовано генеруючи при цьому невідомі раніше структурні дефекти, що суттєво впливають на електронну структуру напівпровідника?

По-друге, а якщо розташовуються і в кристалі $ZrNiSn$ акумулюється надлишкова кількість атомів Ni_{1+x} , при цьому формула сполуки може бути записана $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, то утворений структурний дефект має донорну, акцепторну чи нейтральну природу?

І, по-третє, скільки атомів Ni може акумулюватися в елементарній комірці напівпровідникової сполуки, не змінюючи її кристалічної структури?

Досліджувалися кристалічна структура, розподіл електронної густини (DOS), електрокінетичні, магнітні та енергетичні характеристики $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$. Зразки синтезувалися у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Структурні дослідження проведено для зразків складів $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x = 0 \div 1,0$, а електрокінетичні та магнітні – $x = 0 \div 0,10$. Вимірювалися температурні, концентраційні та польові залежності питомого електроопору (r), коефіцієнта термо-ЕРС (a) та магнітної сприйнятливості (c) у діапазонах: $T = 80 \div 400$ К, $H \leq 0,5$ Т.

Для прецизійного уточнення періодів кристалічної ґратки $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ та встановлення кристаліграфічних параметрів: координат атомів, теплових параметрів атомного зміщення (Biso), зайнятості кристаліграфічних позицій використовувалися масиви даних, отримані методом порошку з покровою реєстрацією інтенсивності брегівських відбиттів (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $CuK_{\alpha 1}$ -випромінювання; $8^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$). Розрахунки, пов'язані з розшифруванням та уточненням кристалічної структури, виконані за допомогою пакета програм CSD [8]. Хімічний та фазовий склад зразків контролювався за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ, Zeiss Supra 55VP) та мікрозондового аналізу (МЗА, energy-dispersive X-ray analyzer). Методики отримання зразків, їх структурні, електрокінетичні та магнітні дослідження, розрахунку DOS у рамках методу KKR-CPA-LDA наведені у [2].

I. Дослідження кристалічної структури $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$

Рентгенівський фазовий та структурний аналізи показали, що досліджені зразки $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0 \leq x \leq 0,30$ та $0,65 \leq x \leq 1,0$ є однофазними, рентгенівські дифрактограми індексуються у структурних типах $MgAgAs$ і $MnCu_2Al$, відповідно, а

Таблиця

Структурні і металографічні характеристики $ZrNi_{1+x}Sn$, ($0 \leq x \leq 1$)

Сполуки	$ZrNi_{1+x}Sn$ ($0 \leq x \leq 0,3$)		$ZrNi_{1+x}Sn$ ($0,65 \leq x \leq 1$)
Просторова група	$F\bar{4}3m$, MgAgAs		$Fm\bar{3}m$, MnCu ₂ Al
Склад (SEM), ат. %	Zr _{32,5} Ni _{35,5} Sn _{32,5}	Zr _{31,5} Ni _{37,5} Sn _{31,0}	Zr _{27,5} Ni _{46,7} Sn _{27,0}
Склад (EPMA), ат. %	Zr _{33,1} Ni _{33,8} Sn _{33,1}	Zr _{33,0} Ni _{34,0} Sn _{33,0}	Zr _{25,6} Ni _{48,9} Sn _{25,6}
<i>a</i> (нм)	0,611173(2)	0,611081(3)	0,627252(7)
<i>R</i> _{Bг} (%)	0,0084	0,0069	0,0172
Параметри атомів:			
Zr в 4 <i>a</i> (0, 0, 0)	-	-	-
<i>B</i> _{iso} (10 ² нм ²)	0,92(4)	0,57(6)	0,41(11)
Sn в 4 <i>b</i> (1/2, 1/2, 1/2)	-	-	-
<i>B</i> _{iso} (10 ² нм ²)	0,36(3)	0,38(5)	0,54(9)
Ni у позиції:	4 <i>d</i> (3/4, 3/4, 3/4)	8 <i>c</i> (1/4, 1/4, 1/4)	Ni у позиції:
Ni/Vac.	0.09/3.91	0.13/3.87	Ni/Vac.
<i>B</i> _{iso} (10 ² нм ²)	0.86(4)	0.87(5)	<i>B</i> _{iso} (10 ² нм ²)
Ni в 4 <i>c</i> (1/4, 1/4, 1/4)	-	-	Ni в 4 <i>c</i> (1/4, 1/4, 1/4)
<i>B</i> _{iso} (10 ² нм ²)	0.86(4)	0.87(5)	<i>B</i> _{iso} (10 ² нм ²)

брегівський фактор невідповідності *R*_{Bг} моделі кристалічної структури експериментальним результатам рентгенівських відбиттів не перевищує 1 % (табл.). Зазначимо, що склад напівпровідникового твердого розчину $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x \leq 0,30$ фіксує межу розчинення атомів Ni у структурі сполуки. У той же час, зразки складів $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0,30 < x < 0,65$ не є однофазними, вказуючи на відсутність неперервного твердого розчину між сполуками $ZrNiSn$ і $ZrNi_2Sn$, що обумовлено різною симетрією сполук.

Експериментальним свідченням того, що в досліджуваних зразках міститься прогнозована кількість надлишкових атомів Ni_{1+x} , концентрація яких відповідає складу шихти вихідних компонентів, є результати вимірювання концентрації атомів Ni на поверхні зразків (табл.) При цьому, що принципово важливо, просторове розташування атомів основної матриці сполук складів $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0 \leq x \leq 0,30$ та $0,65 \leq x \leq 1,0$, не змінюється. Про це свідчать надзвичайно малі значення фактора невідповідності *R*_{Bг} експериментальних результатів та модельного розташування атомів у просторі, властивих структурним типам MgAgAs та MnCu₂Al (табл.).

Оскільки нас цікавить напівпровідникова сполука $ZrNiSn$, то виникає природне запитання, а де акумулюються надлишкові атоми Ni в $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0 \leq x \leq 0,30$, і яка природа генерованих при цьому структурних дефектів, що визначають властивості напівпровідника?

Уточнення кристалічної структури зразків $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0 \leq x \leq 0,30$, дозволило встановити, що для випадку розташування надлишкових атомів нікелю у кристалографічній позиції 4*d* (тетраедричній пустоті) фактор невідповідності *R*_{Bг} моделі кристалічної структури експериментальним результатам рентгенівських відбиттів не перевищує 0,8 %, що навіть трохи некоректно, оскільки

перевищує точність дослідницького апаратного комплексу. Отже, легування напівпровідника p - $ZrNiSn$ атомами Ni призводить до утворення точкових структурних дефектів – атомів Ni у міжвузлях (тетраедричних пустотах) сполуки, тип яких (донори, акцептори чи нейтральні атоми) буде встановлено нижче.

Окрім того, уточнення кристалічної структури $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0 \leq x \leq 0,30$ також дозволило встановити важливий результат, який у подальшому допоможе визначити тип дефектів, що генеруються у кристалі. Так от, уведення надлишкової кількості атомів Ni_{1+x} у кристалічну структуру напівпровідника супроводжується упорядкуванням його кристалічної структури через повернення атомів Ni_y із кристалографічної позиції Zr у власну кристалографічну позицію (рис. 2). Якщо врахувати, що саме атоми Ni_y , частково займаючи позицію Zr, генерують у кристалі структурні дефекти донорної природи, то упорядкування кристалічної структури

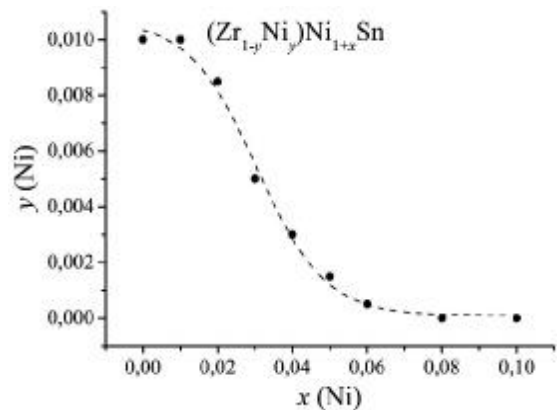


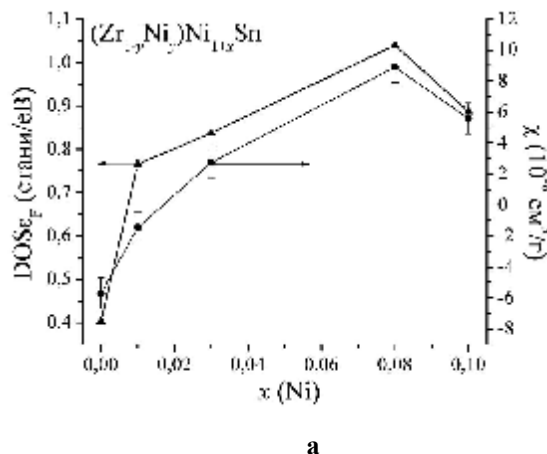
Рис. 2. Динаміка зміни концентрації атомів Ni в кристалографічній позиції атома Zr $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x \leq 0,10$.

при уведенні надлишкових атомів Ni_{1+x} буде супроводжуватися зменшенням концентрації донорів у напівпровіднику («заліковування» структурних дефектів донорної природи). Як видно з рис. 2, при концентрації надлишкових атомів Ni_{1+x} , що відповідає складам $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x \geq 0,07$, у кристалі відсутні структурні дефекти донорної природи, пов'язані з «априорним легуванням» напівпровідника.

Таким чином, структурні дослідження інтерметалічного напівпровідника n -ZrNiSn, легованого атомами Ni, підтвердили наше припущення про можливе акумулювання у кристалі надлишкових атомів Ni_{1+x} , які розташовуються у тетраедричних пустотах сполуки. При цьому у напівпровіднику n -ZrNiSn відбувається динамічна зміна концентрації структурних дефектів, що повинно супроводжуватися зміною ступеню компенсації напівпровідника: зменшується концентрація донорів через зменшення кількості структурних дефектів донорної природи, пов'язаних з атомами Ni у кристалографічній позиції Zr. У той же час, структурні дослідження не можуть ідентифікувати донорну, акцепторну чи нейтральну природу структурних дефектів, що утворюються в напівпровіднику при акумулюванні атомів Ni_{1+x} у тетраедричних пустотах сполуки.

II. Дослідження електронної структури $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі (e_F), ширини забороненої зони (e_g), електрокінетичних та магнітних характеристик n -ZrNiSn, легованого атомами Ni, здійснено розрахунок розподілу електронної густини (DOS) з урахуванням вкладу



надлишкових атомів Ni_{1+x} , розташованих у тетраедричних пустотах структури напівпровідника. Враховуючи, що уведення надлишкових атомів Ni_{1+x} у структуру напівпровідника супроводжується упорядкуванням його кристалічної структури через повернення атомів Ni_y з позиції Zr у власну позицію, розрахунок DOS для зразків $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0 < x \leq 0,10$ виконано саме для упорядкованого варіанту кристалічної структури напівпровідника.

Як видно з рис. 3,а, збільшення концентрації атомів Ni_{1+x} супроводжується також зростанням густини станів на рівні Фермі DOS_{e_F} $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, що засвідчує на донорну природу структурних дефектів, генерованих у кристалі при легуванні напівпровідника електронного типу провідності атомами Ni. Результати розрахунку динаміки руху рівня Фермі e_F $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ (рис. 3,б, залежність 2) практично співпадають зі значеннями енергії активації e_1^r з рівня Фермі на рівень протікання зони провідності, отримані з експериментальних вимірювань температурних залежностей питомого електроопору, про що детальніше поговоримо нижче. Отриманий результат є вагомим аргументом на користь коректності наближень та припущень, використаних при розрахунках розподілу електронної густини. У свою чергу, результати розрахунку DOS $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, виконані на основі результатів структурних досліджень (вибір моделі просторового розташування атомів в n -ZrNiSn), вказують на донорну природу генерованих у кристалі структурних дефектів.

Результати розрахунку DOS $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ дозволили встановити, що зміна положення рівня Фермі відносно краю зони провідності носить більш складний характер, ніж просто дрейф під дією уведеної в напівпровідник n -ZrNiSn донорної

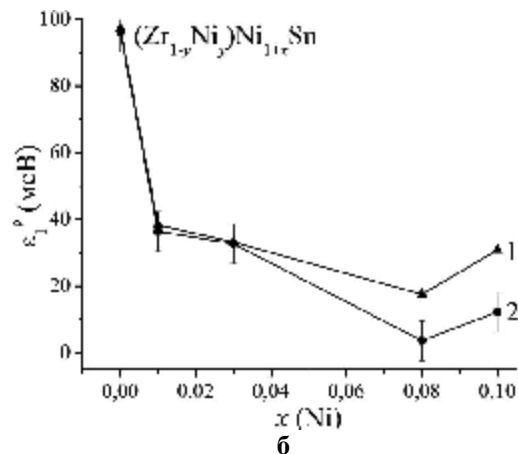


Рис. 3. Зміна значень густини станів на рівні Фермі DOS_{e_F} (1) і магнітної сприйнятливості s (2) при $T = 300$ K (а) та енергії активації e_1^r з рівня Фермі на рівень протікання зони провідності: 1 – із залежностей $\ln r(1/T)$; 2 – розрахунок. Вставка: зміна значень енергії активації стрибкової провідності e_3^r (б) $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$.

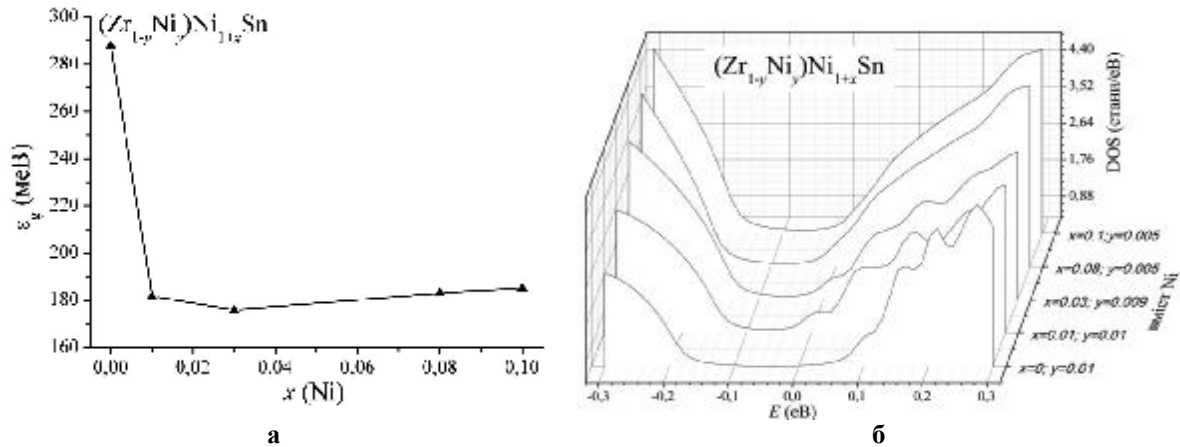


Рис. 4. Зміна значень ширини забороненої зони e_g (а) та профілю країв зон (б) $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$.

домішки Ni. Розрахунки показують, що уведення в n -ZrNiSn найменших концентрацій домішкових атомів Ni призводить також до стрімкого зменшення значень ширини забороненої зони e_g від $e_g(x=0) = 287,7$ меВ до $e_g(x=0,01) = 181,7$ меВ (рис. 4,а). При більших концентраціях домішки Ni зміна значень ширини забороненої зони є незначною. При цьому, суттєво змінюється профіль зон неперервних енергій (рис. 4,б). Результати експериментальних досліджень, як критерій практики, покажуть істинність чи хибність наведених вище результатів розрахунків та зроблених висновків.

III. Дослідження магнітних та кінетичних характеристик $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$

Дослідження польових та температурних залежностей магнітної сприйнятливості C $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ дало додаткову інформацію про природу генерованих структурних дефектів при розташуванні атомів Ni у тетраедричних порожнинах кристалічної структури. На рис. 3,а представлено результати експериментальних вимірювань значень $c(x)$ при $T = 300$ К і напруженості магнітного поля $H = 0,5$ Т. Відомо, що інтерметалічний напівпровідник n -ZrNiSn є слабким діаманетиком ($c_{x=0} = -0,057 \cdot 10^{-6}$ см³/г) [2]. Уведення незначних концентрацій атомів Ni_{1+x} супроводжується зменшенням значень діаманетичної складової $c_{x=0,01} = -0,015 \cdot 10^{-6}$ см³/г, а при концентрації атомів Ni_{1+x} , що відповідає складам $x \geq 0,03$, речовина стає парамагнетиком Паулі: $c_{x=0,03} = 0,027 \cdot 10^{-6}$ см³/г. У такому випадку, магнітна сприйнятливість $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ буде визначатися магнітною сприйнятливістю основних носіїв струму, а значення магнітної сприйнятливості

будуть прямо пропорційні концентрації вільних електронів n (для парамагнетика Паулі $c \sim n$). Беручи до уваги, що залежність $C(x)$ зростає при збільшенні концентрації атомів Ni_{1+x} (рис. 3,а), вказуючи на ріст концентрації вільних електронів, яке можливе лише за умови донорної природи новостворених структурних дефектів при зайнятті атомами Ni тетраедричних порожнин кристалу.

Температурні залежності питомого електроопору $\ln r(1/T)$ та коефіцієнту термо-ЕРС $a(1/T)$ для зразків $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x = 0 \div 0,10$, наведено на рис. 4. Представлені залежності $\ln r(1/T)$ та $a(1/T)$ $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ є типовими для легованих та компенсованих напівпровідників з високо- та низькотемпературними активаційними ділянками, що вказує на наявність кількох активаційних механізмів провідності. Із активаційних ділянок залежностей $\ln r(1/T)$ обчислено значення енергій активації з рівня Фермі e_F на рівень протікання зони провідності e_1^R та стрибки електронів e_3^R по станах з енергіями, близькими до e_F , а з активаційних ділянок залежностей $a(1/T)$ – значення енергій активації e_1^a та e_3^a , що дають, відповідно, значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації сильно легованого та компенсованого напівпровідника [9].

Як показано на рис. 5,б та 6,б, коефіцієнт термо-ЕРС $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x = 0$, має від'ємні значення, а електрони є головними носіями струму. Це – відомий та очікуваний результат, пов'язаний з донорною природою структурних дефектів напівпровідника через часткове зайняття атомами Ni_y кристалографічної позиції Zr («апріорне легування») [7]. У такому разі, рівень Фермі e_F розташовується біля дна зони провідності на відстані $e_1^R(x=0) = 97,61$ меВ від рівня протікання, а $e_1^a(x=0) = 83,8$ меВ – визначає амплітуду модуляції зон неперервних енергій n -ZrNiSn.

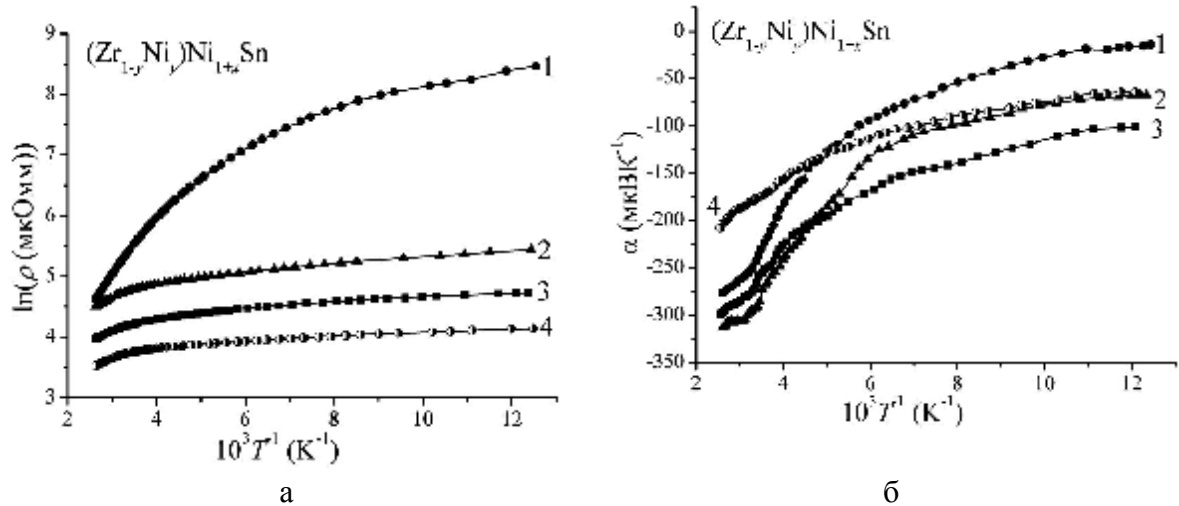


Рис. 5. Температурні залежності питомого електроопору r (а) та коефіцієнта термо-ЕРС α (б) $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$: 1 – $x = 0$; 2 – $x = 0,01$; 3 – $x = 0,03$; 4 – $x = 0,10$.

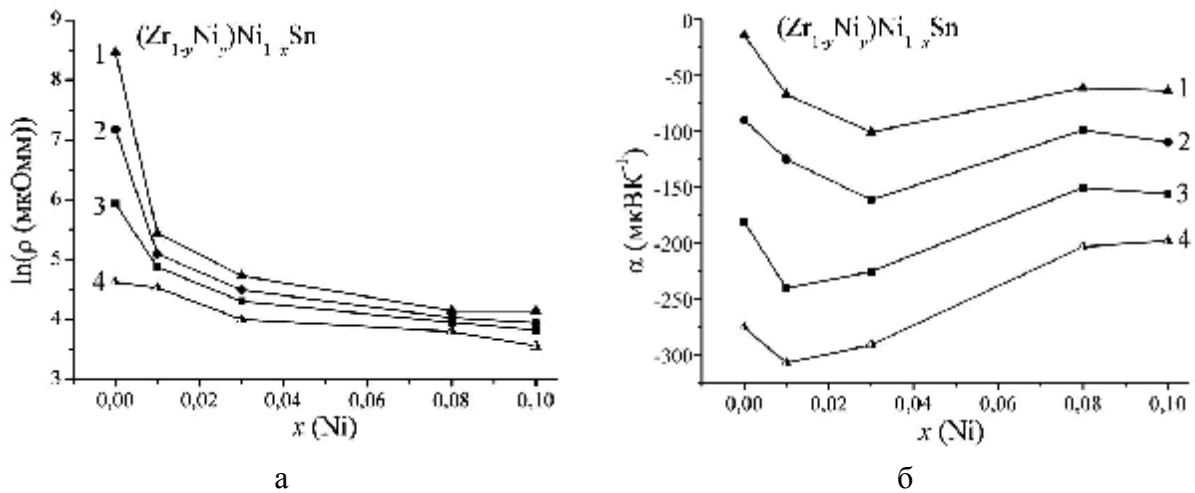


Рис. 6. Зміна значень питомого електроопору $r(x)$ (а) та коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(x)$ (б) $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ при різних температурах: 1 – $T = 80$ К; 2 – $T = 160$ К; 3 – $T = 250$ К; 4 – $T = 380$ К.

Відзначимо, що особливістю СЛСКН є суттєва різниця у значеннях енергій активації, визначених з температурних залежностей електроопору та коефіцієнта термо-ЕРС [10]. Річ у тім, що в СЛСКН флуктуації значних концентрацій заряджених центрів призводять до модуляції зон неперервних енергій [6], а різна природа активаційних процесів породжує різницю у значеннях енергій активації.

Уведення у сполуку $ZrNiSn$ найменших концентрацій атомів Ni_{1+x} супроводжується стрімким зменшенням значень питомого електроопору, наприклад, при 80 К, від значень $r(x = 0) = 4751,1$ мкОм·м до $r(x = 0,01) = 231,0$ мкОм·м та $r(x = 0,10) = 62,8$ мкОм·м. Така поведінка залежності $r(x)$ засвідчує, що у кристалі утворилися структурні дефекти донорної природи, концентрація яких зростає при збільшенні кількості уведених атомів Ni_{1+x} . І це при тому, що, як випливає зі структурних досліджень, введення надлишкових

атомів Ni_{1+x} супроводжувалося зменшенням структурних дефектів донорної природи, пов'язаних з частковим зайняттям атомами Ni_y позиції Zr.

Таким чином, результати електрокінетичних досліджень $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ дозволяють стверджувати, що утворені у кристалі структурні дефекти у результаті акумулювання надлишкових атомів Ni_{1+x} у тетраедричних порожнинах напівпровідника мають донорну природу. Отже, у напівпровіднику n - $ZrNiSn$ при легуванні атомами Ni_{1+x} , одночасно зменшується концентрація одних структурних дефектів через повернення атомів Ni_y з позиції Zr у власну позицію та збільшується кількість атомів Ni_{1+x} у тетраедричних порожнинах кристалу, генеруючи структурні дефекти донорної природи. При цьому, ступінь компенсації напівпровідника $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ буде зменшуватися, а залежність рис. 2 у першому наближенні описує динаміку зміни різних типів структурних дефектів донорної природи.

Свідченням того, що у кристалі генеруються

структурні дефекти донорної природи при уведенні надлишкових атомів Ni_{1+x} є характер дрейфу рівня Фермі у напрямку зони провідності, значення яких обчислені з температурних залежностей $\ln r(1/T)$ (рис. 3,б, залежність 1). Як можемо бачити з рис. 3,б, уведення в $ZrNiSn$ найменших концентрацій домішкових атомів Ni_{1+x} призводить до стрімкого зменшення значень енергії активації e_1^R з рівня Фермі на рівень протікання зони провідності від $e_1^R(x=0) = 97,61$ меВ до $e_1^R(x=0,01) = 38,3$ меВ, а зменшення ступеню компенсації напівпровідника – до стрімкого зменшення значень енергії стрибкової провідності від $e_3^R(x=0) = 11,5$ меВ до $e_3^R(x=0,01) = 4,4$ меВ та $e_3^R(x=0,10) = 0,9$ меВ. З іншого боку, раз зменшується ступінь компенсації напівпровідника, то повинна зменшуватися і амплітуда модуляції зон неперервних енергій [6]. І дійсно, амплітуда модуляції зменшується до значень $e_1^A(x=0,01) = 51,38$ меВ та $e_1^A(x=0,10) = 31,9$ меВ. Подібним чином змінюється також амплітуда дрібномасштабної флуктуації e_3^A . Зазначимо, що концентрація уведених в $n-ZrNiSn$ домішкових атомів Ni_{1+x} виявилася недостатньою для перетину рівнем Фермі рівня протікання зони провідності та реалізації переходу провідності діелектрик-метал.

Пригадуючи результати розрахунків DOS стосовно стрімкого зменшення значень ширини забороненої зони e_g напівпровідника (рис. 4,а) можемо констатувати, що спостережувані в експерименті стрімкі зменшення значень питомого електроопору $r(x)$ (рис. 6,а), енергії активації $e_1^R(x)$ з рівня Фермі на рівень протікання зони провідності (рис. 4,б) пов'язані як зі збільшенням концентрації структурних дефектів донорної природи, так і зменшенням значень енергетичного зазору між зонами неперервних енергій СЛСКН, що спрощує закид електронів з донорних рівнів у зону неперервних енергій $n-ZrNiSn$.

Таким чином, представлені результати магнітних та електрокінетичних досліджень $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ засвідчили, що уведені атоми Ni_{1+x} генерують у кристалі структурні дефекти донорної природи. Тим самим ми уточнили висновок структурних досліджень, ідентифікувавши тип генерованих

структурних дефектів в $n-ZrNiSn$.

Висновки

Результатом проведеного комплексного дослідження кристалічної структури, енергетичного спектру, магнітних та електрокінетичних характеристик $n-ZrNiSn$, сильнолегованого домішкою Ni , є виявлення явища акумулювання надлишкових атомів Ni_{1+x} у тетраедричних порожнинах кристалічної структури $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ до концентрацій $0 \leq x \leq 0,30$, а також встановлено донорну природу такого структурного дефекту. Отримані результати дозволяють висунути припущення, що для багатьох напівпровідників кубічної симетрії з властивими міцними тетраедричними ковалентними зв'язками і, як наслідок, з наявними в їх кристалічних структурах тетраедричних порожнин, останні можуть виконувати роль пасток як для власних атомів (їх надлишку), так і неконтрольованих чужих атомів, що генерує у кристалі неконтрольовані структурні дефекти, які впливають або визначають властивості напівпровідника.

Робота виконана у рамках грантів Національної академії наук України (№ 0106U000594) та Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України (№ ДР 0111U001088).

Ромака В.А. - д.т.н., професор НУ «Львівська політехніка», ст.н.сп. Інституту прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України;

Рогль П. (Rogl Peter) - директор Інституту фізичної хімії Віденського університету, доктор фізики, професор;

Стадник Ю.В. - к.х.н., пров.н.сп. кафедри неорганічної хімії (КНХ) ЛНУ ім. І. Франка;

Хліл Ель Кібір (Hlil El Kibir) - доктор фізики, професор Інституту Нееля Національного центру наукових досліджень, Гренобль, Франція;

Ромака Л.П. - к.х.н., пров.н.сп. КНХ ЛНУ ім. І. Франка;

Крайовський В.Я. - проректор НУ «Львівська політехніка»;

Горинь А.М. - к.х.н., н.сп. КНХ ЛНУ ім. І. Франка;

Лах О.І. - к.т.н., головний інженер - заступник генерального директора АТЗТ «НВО «Термоприлад» ім. В.І. Лаха (Львів, Україна).

- [1] T.M. Tritt, M.A. Sabramanian. MRS Bulletin. 31(3), 188 (2006).
- [2] V.A. Romaka, V.V. Romaka, Ju.V. Stadnik. Intermetalichni napivprovodniki; vlastivosti ta zastosuvannja (L'viv, L'vivs'ka politehnika, 2011).
- [3] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G.P. Meisner. Phys. Rev. B, 59(13), 8615 (1999).
- [4] P. Larson, S.D. Mahanti, M.G. Kanatzidis. Phys. Rev. B, 62(19), 12754 (2000).
- [5] S.R. Culp, S.J. Poon, N. Hickman, T.M. Tritt, J. Blumm. Appl. Phys. Letters. 88(16), 042106-1 (2006).
- [6] B.I. Shklovskij, A.L. Jefros. Jelektronnye svojstva legirovannyh poluprovodnikov (Nauka, Moskva, 1979).
- [7] V.A. Romaka, D. Fruchart, E.K. Hlil, R.E. Gladyshevskij, D. Gignoux, V.V. Romaka, B.S. Kuzhel', R.V. Krajovskij. FTP, 44(3), 310 (2010).

- [8] L.G. Akselrud, Yu.N. Grin, P.Yu Zavaliy, V.K. Pecharsky, V.S. 12 Eur. Crystallogr. Meeting (Coll. Abstr., Nauka, Moscow, 1989). r. 155.
- [9] V.A. Romaka, Ju.V. Stadnyk, V.V. Romaka, D. Fruchart, Ju.K. Gorelenko, V.F. Chekurin, A.M. Goryn'. FTP. 41(9),1059 (2007).
- [10] H Overhof, H. Beyer, P. Thomas. Phys. Rev. B. 56(19), 12649 (1997).

V.A. Romaka^{1,2}, P. Rogl³, Yu.V. Stadnyk⁴, L.P. Romaka⁴,
E.K. Hlii⁵, V.Ya. Krayovskii², A.M. Horyn⁴, O.I. Lakh⁶

Discovering the Mechanism of Structural Defects Formation of Donor Nature in n-ZrNiSn Intermetallic Semiconductor

¹*Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics, NAS of Ukraine, Naukova str., 3-b, 79060, Lviv, Ukraine;*

²*National University "Lvivska Politechnika", St. Bandera str., 12, 79013, Lviv, Ukraine, e-mail: yromaka@polynet.lviv.ua;*

³*Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Austria;*

⁴*Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine;*

⁵*Institut Néel, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France;*

⁶*V.I. Lakh NVO "Termoprylad", Naukova str., 3, 79060, Lviv, Ukraine*

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.

Keywords: crystal and electronic structures, semiconductor, conduction.