

Ромака В.А.^{1,2}, Ромака Л.П.³, Стадник Ю.В.³,
Крайовський В.Я.², Ромака В.В.², Горинь А.М.³

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

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

³Львівський національний університет ім. І. Франка, вул. Кирила і Мефодія,
6, Львів, 79005, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМІВ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ *n*-ZrNiSn, ЛЕГОВАНОГО Ga

Досліджено кристалічну та електронну структури, температурні і концентраційні залежності питомого опору, коефіцієнта термоЕРС та магнітної сприйнятливості термоелектричного матеріалу $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ у діапазонах: $T = 8 - 400$ К, $x = 0.01 - 0.15$. Встановлено механізми електропровідності $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, які визначають одночасно генеровані структурні дефекти донорної та акцепторної природи (донорно-акцепторні пари) у кристалографічній позиції 4b атомів Sn. Одночасне генерування донорно-акцепторних пар забезпечує електронейтральність та стійкість структури термоелектричного матеріалу, а також стабільність та відтворюваність його характеристик.

Ключові слова: електронна структура, електроопір, коефіцієнт термоЕРС.

The crystalline and electronic structures, the temperature and concentration dependences of resistivity, the Seebeck coefficient and magnetic susceptibility of $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ thermoelectric material were investigated in the ranges: $T = 80 - 400$ K, $x = 0.01 - 0.15$. The electrical conductivity mechanisms of $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ were established which determine the simultaneously generated structural defects of both donor and acceptor nature (donor-acceptor pairs) in 4b crystallographic position of Sn atoms. The simultaneous generation of donor-acceptor pairs assures electrical neutrality and structural stability of thermoelectric material, as well as stability and reproducibility of its characteristics.

Key words: electronic structure, resistivity, Seebeck coefficient.

Вступ

Термоелектричні матеріали, отримані шляхом сильного легування інтерметалічних напівпровідників *n*-TiNiSn, *n*-ZrNiSn та *n*-HfNiSn акцепторними і/або донорними домішками, виявили високі значення термоелектричної добротності, мають високу ефективність перетворення теплової енергії в електричну і є сьогодні одними з найбільш досліджуваних. Зокрема, у матеріалах $Ti_{1-x-y}Zr_xHf_yNiSn$ ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$) [1] та $Ti_{0.5}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ti_{0.5}NiSn_{0.998}Sb_{0.002}$

[2] значення ZT за температури $T = 800$ К становить ~ 1.4 , що відповідає кращим показникам матеріалів на основі телуридів, клатратів, скутерудитів тощо.

Однак, на заваді широкого впровадження цих матеріалів є не до кінця вивчені процеси трансформації кристалічної та електронної структур при оптимізації характеристик шляхом легування базового напівпровідника, що супроводжується непрогнозованим генеруванням структурних дефектів, які змінюють електронну структуру матеріалу та його властивості. Так, при легуванні $n\text{-ZrNiSn}$ акцепторними домішками $M = Cr, Mn, Fe, Co$, уведеними у структуру шляхом заміщення атомів Ni , з'являються донори невідомого походження [3 – 5]. Логічним виглядало генерування у $ZrNi_{1-x}M_xSn$ лише структурних дефектів акцепторної природи, оскільки число $3d$ -електронів Ni переважає таке у Cr, Mn, Fe та Co . Однак електрокінетичні та гальваноманітні дослідження виявили появу значного числа донорів, концентрація яких росте поряд із збільшенням числа акцепторів. У термоелектричному матеріалі $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, отриманому легуванням $n\text{-TiNiSn}$ атомами Ga ($4s^24p^1$) шляхом заміщення Sn ($5s^25p^2$), також встановлено одночасне генерування як дефектів акцепторної природи (Ga має менше число p -електронів, ніж Sn), так і донорної невідомого походження, концентрація яких зростає з вмістом Ga [6].

Як відомо, термоелектричні матеріали на основі інтерметалічних напівпровідників синтезують шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів з подальшим охолодженням розплаву, а це, за визначенням Н. Мотта [7], є одним із способів отримання аморфних твердих тіл і породжує значні структурні дефекти. Окрім того, оптимізація характеристик шляхом контрольованого легування напівпровідника додатково генерує дефекти донорної, акцепторної чи нейтральної природи, а в забороненій зоні з'являються відповідні енергетичні стани, які і визначають його властивості. Отже, за способом отримання такий термоелектричний матеріал є сильнолегованим та сильнокомпенсованим напівпровідником (СЛСКН) [8]. Непрогнозована поява у матеріалах дефектів донорної і/або акцепторної природи як при синтезі, так і в процесі оптимізації їхніх характеристик неконтрольовано змінює ступінь компенсації (відношення донорів та акцепторів), що ускладнює технологію отримання матеріалів із заданими характеристиками.

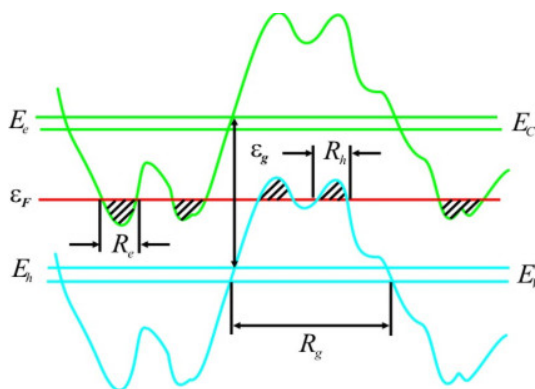


Рис. 1. Енергетична схема повністю компенсованого напівпровідника [10]. Верхня та нижня прямі – незбурені стани дна зони провідності E_C та вершини валентної зони E_V , середня – рівень Фермі ϵ_F , E_e та E_h – рівні зони провідності та валентної зони. Хвилясті лінії – межа зон, модульованих електростатичним потенціалом заряджених дефектів. Зайняті області (крапці) заштриховані.
 R_e , R_h та R_g – розміри електронних, діркових крапель та флуктуації.

Б. Шкловський та А. Ефрос показали, що за наявності у напівпровіднику значного числа різних заряджених дефектів, розташування яких носить флуктуаційний характер, радикально змінюється його електронна структура, що приводить до флуктуації потенціального рельєфу і

модуляції зон неперервних енергій [9, 10]. За низьких температур сильнолегований кристалічний напівпровідник – це неупорядкована система, яка нагадує аморфні системи. Окрім того, автори [10] запропонували схему повністю компенсованого напівпровідника як модель аморфного напівпровідника (рис. 1). Електрон розглядається не у періодичному полі кристала, а у хаотичному полі дефектів, причому потенціальну енергію такого поля не можна вважати малою.

Використовуючи підходи [9, 10] для опису неупорядкованих систем, якими є термоелектричні матеріали на основі інтерметалічних напівпровідників, зроблена спроба дослідити механізми генерування донорів у термоелектричному матеріалі $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, отриманому легуванням n - $ZrNiSn$ атомами Ga шляхом заміщення Sn (рис. 2), що робить напівпровідниковий матеріал СЛСКН. Отримані результати дозволять керувати оптимізацією характеристик термоелектричних матеріалів шляхом відповідного легування [11].

Методики досліджень

Досліджувалася кристалічна структура, розподіл густини електронних станів (DOS), електрокінетичні, енергетичні та магнітні характеристики $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$. Зразки синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Методом рентгеноструктурного аналізу (метод порошку) отримані масиви даних (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $CuK\alpha_1$), а за допомогою програми Fullprof [12] розраховано структурні характеристики. Хімічний та фазовий склади зразків контролювали за допомогою мікрозондового аналізатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Розрахунки електронної структури походились методами Корінґи-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [13] з використанням обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [14] та лінійної МТ орбіталі (Linear Muffin-Tin Orbital) у рамках теорії функціонала густини DFT. Точність розрахунку положення рівня Фермі ϵ_F становить ± 8 меВ. Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого електроопору (ρ), коефіцієнта термоЕРС (α) стосовно міді та магнітної сприйнятливості (χ) (метод Фарадея) зразків $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ у діапазонах: $T = 80 - 400$ К, $N_A^{Ga} \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.01$) – $2.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.15$) і напруженості магнітного поля $H \leq 10$ кЕ.

Дослідження структурних особливостей $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ встановив їхню відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми зразків включно до складу $x = 0 - 0.15$ індексуються у структурному типі $MgAgAs$ (пр. група [15]) і не містять слідів інших фаз.

Термодинамічні розрахунки у наближенні гармонійних коливань атомів у рамках теорії функціоналу густини DFT показали, що зміна значень вільної енергії $\Delta G(x)$ (потенціал Гельмгольца) проходить через мінімум у районі концентрації $x \approx 0.4$ за температури гомогенізуючого відпалу зразків $T = 1073$ К (рис. 3а), вказуючи на межу розчинності атомів Ga у структурі сполуки $ZrNiSn$. Таким чином, склади досліджуваних зразків $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x = 0 - 0.15$, знаходяться у межах розчинності, про що також свідчить відсутність у них сторонніх фаз.

У [16] показано, що кристалічна структура $ZrNiSn$ є неупорядкованою (локальна аморфізація) внаслідок часткового, до $\sim 1\%$ ($z \approx 0.01$), зайняття атомами Ni ($3d^8 4s^2$) позиції $4a$

атомів Zr ($4d^25s^2$), що генерує у напівпровіднику структурні дефекти донорної природи («априорне легування»), оскільки у Ni більше d -електронів, а в забороненій зоні з'являються донорні стани ε_D^1 . Формула сполуки набирає вигляду $(Zr_{1-z}Ni_z)NiSn$. Структурні дослідження також показали, що уведення атомів Ga упорядковує кристалічну структуру («заліковує» структурні дефекти): атоми Ni покидають позицію $4a$ атомів Zr , а значення $z \rightarrow 0$.

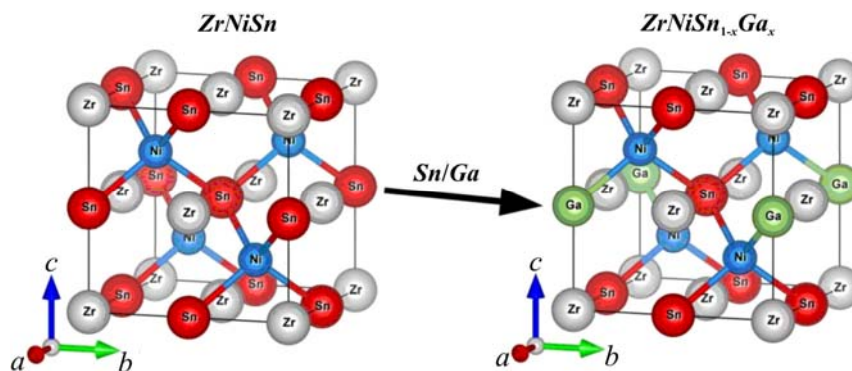


Рис. 2. Модель трансформації кристалічної структури $ZrNiSn$ в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$

Враховуючи менший атомний радіус Ga ($r_{Ga} = 0.141$ нм) у порівнянні зі Sn ($r_{Sn} = 0.162$ нм), логічно було очікувати зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$. Однак, як видно на рис. 3б, зміна значень $a(x)$ не є монотонною, відображаючи процеси структурних перетворень, спричинених домішковими атомами Ga . Детально розберемо ці зміни, так як вони також викликають зміни в електронній структурі та впливають на властивості термоелектричного матеріалу. Привертаємо увагу до характеру зміни значень $a(x)$ на ділянці $0 \leq x \leq 0.03$ (рис. 3б).

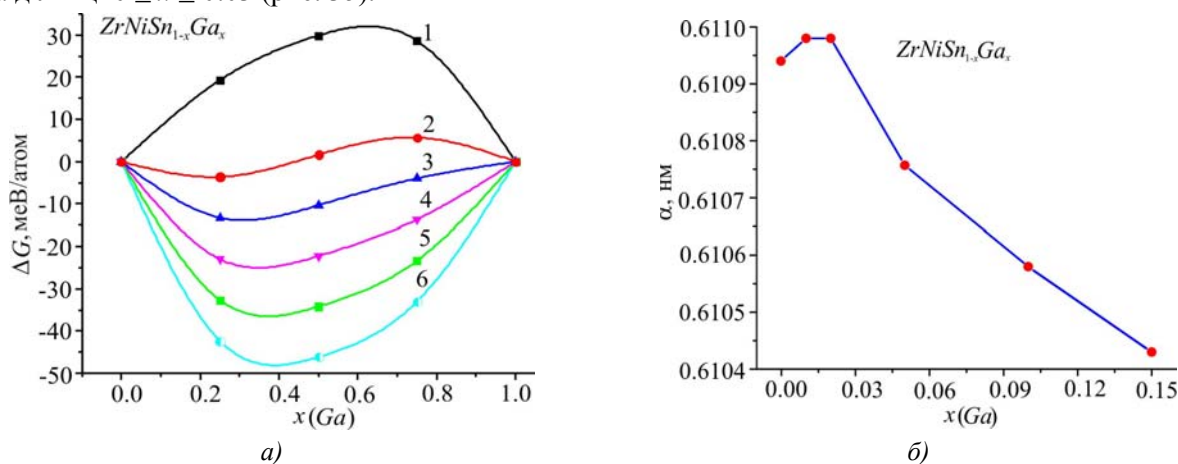


Рис. 3. Зміна значень термодинамічного потенціалу $\Delta G(x)$ за різних температур (а): 1 – $T = 0$ К; 2 – $T = 473$ К; 3 – $T = 673$ К; 4 – $T = 873$ К; 5 – $T = 1073$ К; 6 – $T = 1273$ К та періоду елементарної комірки $a(x)$ (б) $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$.

Як показали структурні дослідження, у процесі введення атомів Ga у структуру $ZrNiSn$ на ділянці концентрацій $0 \leq x \leq 0.01$ відбувається її упорядкування шляхом витіснення невеликих атомів Ni ($r_{Ni} = 0.124$ нм) з позиції $4a$ більшими атомами Zr ($r_{Zr} = 0.160$ нм) (рис. 3б). Поряд із витісненням атомів Ni відбувається процес заміщення у позиції $4b$ великих атомів Sn на менші Ga . Враховуючи, що різниця атомних радіусів Zr та Ni становить $(r_{Zr} - r_{Ni}) = 0.036$ нм, а Sn та Ga ($r_{Sn} - r_{Ga}) = 0.021$ нм, зміну значень $a(x)$ на ділянці концентрацій $0 \leq x \leq 0.01$ буде визначати процес витіснення Ni з позиції $4a$ великими атомами Zr , що зумовить ріст залежності $a(x)$ (рис. 3б). Після того, як атоми Ni будуть витіснені з позиції Zr (упорядкування структури) зміну

значень $a(x)$ визначатиме зайняття атомами Ga позиції Sn (4b) і вони зменшуються на ділянці концентрацій $0.02 \leq x \leq 0.15$. Зазначимо, що упорядкування структури термоелектричного матеріалу $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ робить стабільними його експлуатаційні характеристики при термоциклах нагрів-охолодження.

Зміни у кристалічній структурі $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ при її упорядкуванні неодмінно приведуть до відповідної трансформації електронної структури. Зокрема, якщо в n - $ZrNiSn$ у забороненій зоні існують донорні стани ϵ_D^1 , сформовані у результаті витіснення $\sim 1\%$ атомів Zr атомами Ni [16], то упорядкування структури (витіснення Ni з позиції Zr (4a)) має привести до зменшення числа структурних дефектів донорної природи, а донорні стани ϵ_D^1 повинні зникнути.

З іншого боку, оскільки атом Ga володіє на один p -електрон менше, ніж Sn , то заміщення атома Sn на Ga генерує у позиції 4b дефект акцепторної природи, що спричинить появу у забороненій зоні домішкових акцепторних станів ϵ_A . Наявність значного числа акцепторів та донорів вплине на зонну структуру $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, що має проявитися при дослідженні електрокінетичних та енергетичних характеристик.

Дослідження електронної структури $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ϵ_F , ширини забороненої зони ϵ_g та кінетичних характеристик $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ проведено розрахунок густини електронних станів (DOS) (рис. 4). Беручи до уваги, що згідно результатів структурних досліджень кристалічна структура $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x \geq 0.01$, упорядкована, розрахунок DOS проведено для випадку упорядкованого варіанту структури. Як видно з рис. 4, при уведенні в n - $ZrNiSn$ найменш досяжних в експерименті концентрацій акцепторної домішки Ga рівень Фермі ϵ_F (пунктирна лінія) починає дрейфувати від зони провідності ϵ_C , на відстані ~ 97.6 меВ від якої він розташовувався [3], до середини забороненої зони ϵ_g і далі до валентної зони ϵ_V , яку перетне при певних концентраціях Ga .

При перетині рівнем Фермі ϵ_F середини забороненої зони ($x \approx 0.025$) і подальшому русі у напрямі валентної зони, зміниться тип провідності напівпровідника, а основними носіями струму стануть дірки. Зазначимо, що окрім дрейфу рівня Фермі ϵ_F , викликаного зміною ступеню компенсації напівпровідника, має місце і зменшення значень ширини забороненої зони.

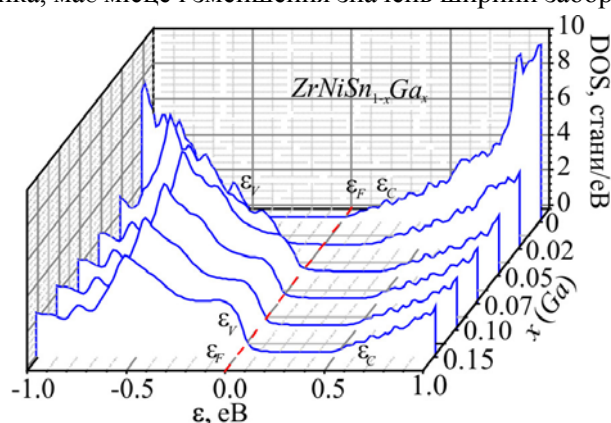


Рис. 4. Розрахунок густини електронних станів DOS $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$.

Таким чином, результати розрахунку густини електронних станів $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, виконані на основі результатів структурних досліджень, підтверджують прогнозовану акцепторну природу структурних дефектів. Результати експериментальних досліджень, наведені нижче, покажуть відповідність результатів розрахунків реальним процесам у термоелектричному матеріалі.

Дослідження електрокінетичних, енергетичних та магнітних характеристик $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термоЕРС α $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ наведені на рис. 5, 6. Залежності $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ (рис. 5) є типовими для СЛСКН, а наявні активаційні ділянки вказують на кілька механізмів переносу заряду [3, 7, 8]. Залежності $\ln\rho(1/T)$ апроксимуються за допомогою відомого співвідношення [8]:

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

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму ε_1^p з рівня Фермі ε_F на рівень зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність ε_3^p . У свою чергу, температурні залежності коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ можуть бути апроксимовані за допомогою наступної залежності [7]:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left(\frac{\varepsilon_i^\alpha}{k_B T} - \gamma + 1 \right), \quad (2)$$

де γ – параметр, що залежить від природи розсіювання. З високотемпературної ділянки залежності $\alpha(1/T)$ обчислено значення енергії активації ε_1^α , які, як показано у [3], пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій (рис. 1), а з низькотемпературної – значення енергії активації ε_3^α , пропорційне амплітуді модуляції дрібномасштабної флуктуації СЛСКН [8 – 10].

Наявність на залежностях $\ln\rho(1/T)$ для всіх складів $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ високотемпературних активаційних ділянок свідчить, що рівень Фермі ε_F розташований у забороненій зоні, з якого відбувається термічна активація носіїв струму на рівні протікання. Однак отриманий результат суперечить результатам розрахунків DOS $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ (рис. 4), які прогнозували перетин рівнем Фермі ε_F валентної зони за концентрації Ga $x \approx 0.04$ і переходом провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [7].

Якщо припустити, що у $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, як очікувалося, генеруються лише дефекти акцепторної природи, то за концентрації Ga , наприклад, $x = 0.15$ ($N_A^{Ga} \approx 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$), рівень Фермі ε_F давно мав би перетнути валентну зону. Однак за високих температур не відбувається металізації провідності, що можливе лише за умови одночасного генерування, поряд з акцепторами, донорів невідомого походження, які компенсують акцептори, що змусить рівень Фермі ε_F залишатися у зоні заборонених енергій, відображаючи ступінь компенсації $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$.

Прогнозувалося, що заміщення атомів Sn на Ga буде супроводжуватися генеруванням у позиції $4b$ структурних дефектів акцепторної природи та появи домішкових акцепторних станів ε_A . За концентрації атомів Ga , коли рівень Фермі ε_F перетне середину забороненої зони і почне наближатися до рівня валентної зони, основними носіями струму будуть вільні дірки. Такі припущення є логічними, адже за концентрації Ga , $x > 0.01$, число генерованих акцепторів ε_A вже перевищує число донорів з енергією ε_D^1 у n - $ZrNiSn$ (число атомів Ni у позиції Zr ($4a$)).

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

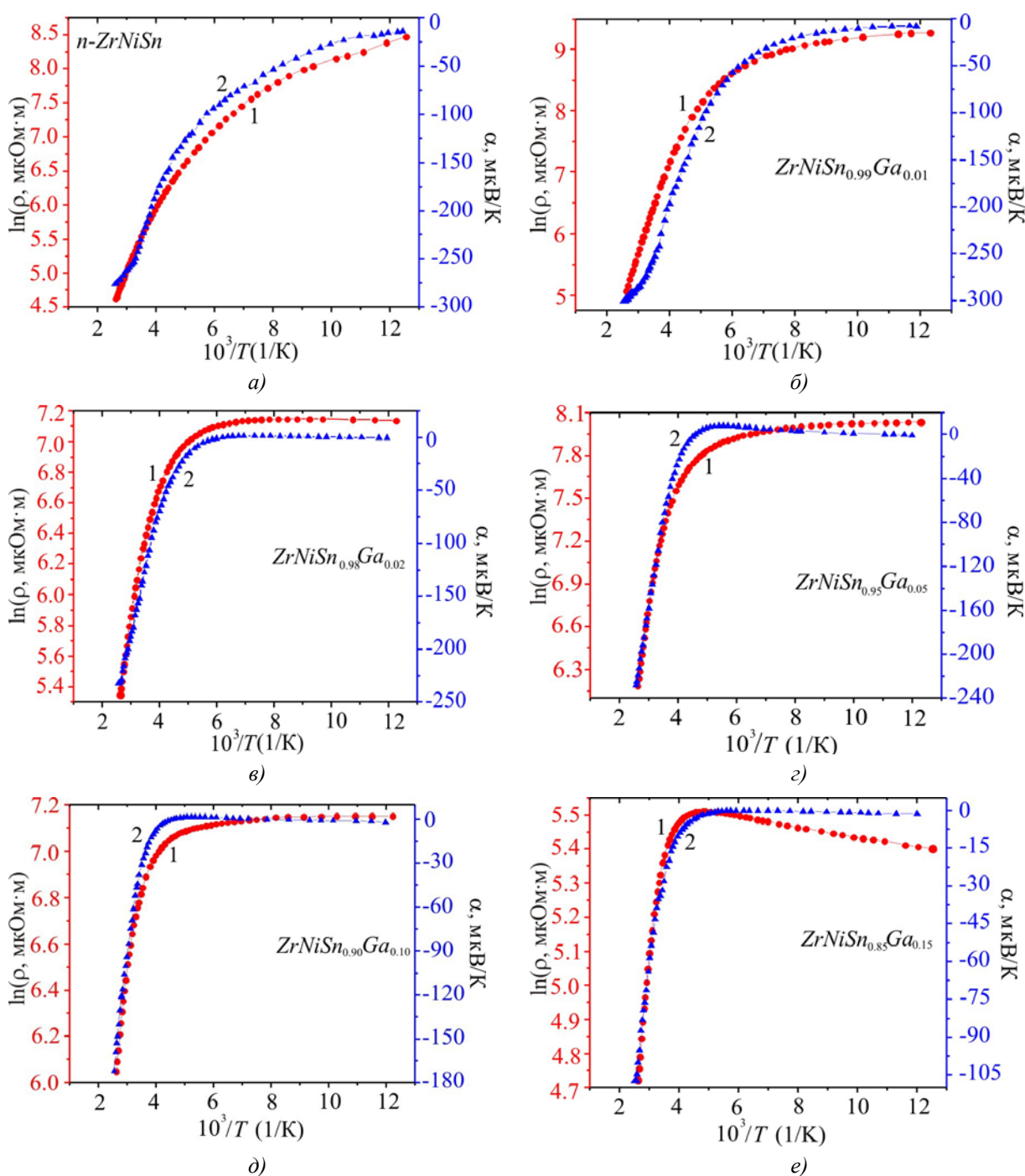


Рис. 5. Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho)$ (1) та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ (2) $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$

Те, що атоми *Ga*, введені в *n*-ZrNiSn, генерують структурні дефекти акцепторної природи показують залежності зміни значень питомого опору $\rho(x, T)$ та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ в усьому концентраційному та температурному діапазонах (рис. 6). Спочатку проаналізуємо залежності $\rho(x)$ та $\alpha(x)$ за температури 80 К. Так, введення найменшої в експерименті концентрації *Ga* стрімко збільшує значення питомого опору $\rho(x)$ за $T = 80$ К від значень $\rho(x = 0) = 4751.1$ мкОм·м до $\rho(x = 0.01) = 10677.7$ мкОм·м. Можемо припустити, що зразок з концентрацією $x = 0.01$ є сильно компенсованим, оскільки число генерованих акцепторів є близьким до числа донорів у *n*-ZrNiSn [16]. Стрімкий ріст залежності $\rho(x)$ на ділянці $x = 0 - 0.01$ визначають два процеси:

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

– «виморожування» вільних електронів у заборонену зону на домішкові акцепторні стани ε_A , утворені при заміщенні Sn на Ga .

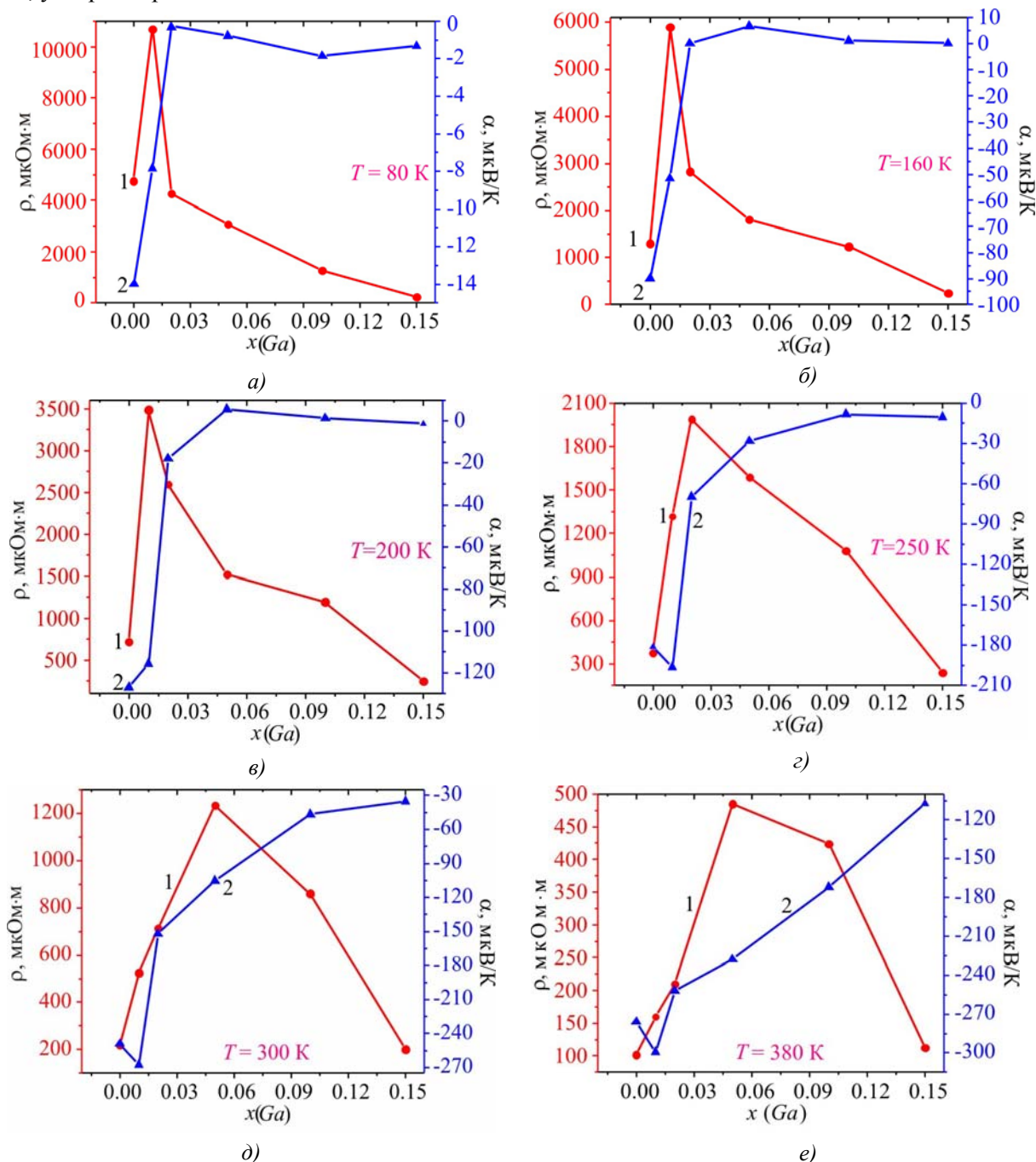


Рис. 6. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x)$ та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ за різних температур.

Однак, за концентрації $x > 0.01$ та $T = 80$ К значення питомого опору $\rho(x)$ $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ так само стрімко зменшуються від $\rho(x = 0.02) = 4255.89$ мкОм·м до $\rho(x = 0.05) = 3079.7$ мкОм·м та $\rho(x = 0.10) = 1275.7$ мкОм·м, вказуючи на збільшення числа вільних носіїв струму. Максимум на залежності $\rho(x)$ при уведенні у напівпровідник електронного типу провідності акцепторної домішки Ga відображає урівноваження конкуруючих процесів, які визначають механізми

провідності. Дослідимо тип та природу походження носіїв струму, які зумовлюють спад залежності $\rho(x)$ (рис. 6).

Як видно з рис. 5 та 6, за температури 80 К знак коефіцієнта термоЕРС $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ залишається від'ємним для усіх концентрацій, а електрони є основними носіями струму. І це при тому, що концентрація генерованих структурних дефектів акцепторної природи у зразку, наприклад, $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x = 0.10$, на порядок перевищує концентрацію донорів у n - $ZrNiSn$. Це є можливим лише за умови такої глибини залягання акцепторних станів, що температура 80 К є недостатньою для іонізації акцепторів (подолання діркою енергетичного бар'єру між рівнем валентної зони та акцепторним рівнем ϵ_A).

При підвищенні температури ($T > 80$ К) залежність $\rho(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ трансформується, відображаючи зміни в електронній структурі напівпровідника. На залежності $\rho(x)$ за температури $T = 160$ К у районі концентрації $x \approx 0.06$ спочатку з'являється сходитка, яка поступово переростає в екстремум ($T = 300$ К), який з ростом температури $T = 380$ К зміщується в область вищих концентрацій $x \approx 0.08$. При цьому зникає максимум на залежності $\rho(x)$ у районі $x \approx 0.01$.

Отже, за малих концентрацій акцепторної домішки Ga максимум на залежності $\rho(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ за концентрації $x \approx 0.01$ (рис. 6) пов'язаний з існуванням у забороненій зоні донорних станів ϵ_D^1 (атоми Ni у позиції $4a$ атомів Zr). За концентрації акцепторів, яка відповідає концентрації генерованих донорів ($x \approx 0.01$), відбувається виснаження донорів, значення питомого електроопору максимальні, а напівпровідник є сильно компенсованим. Оскільки значення коефіцієнта термоЕРС за температури 80 К залишаються від'ємними за усіх концентрацій, то дана температура є недостатньою для повної іонізації акцепторів.

Зазначимо, що у $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x = 0.01$, концентрація донорів з енергією ϵ_D^1 насправді буде набагато меншою, ніж число генерованих акцепторів з енергією ϵ_A , бо за найменших концентрацій Ga структура упорядковується, зменшуючи число донорів з енергією ϵ_D^1 .

За концентрацій $x \geq 0.02$, коли число генерованих акцепторів переважає число донорів у n - $ZrNiSn$, при підвищенні температури від $T = 80$ К до $T = T_1^{inv}$ знак коефіцієнта термоЕРС змінюється з від'ємного на додатний (рис. 7). Тобто, для зразків $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x \approx 0.02$ та $x \approx 0.05$, температура ~ 93 К є достатньою для іонізації акцепторів ϵ_A .

Однак, при подальшому підвищенні температури у зразках $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x \approx 0.02$ та $x \approx 0.05, 0.10$, за температур $T \approx 156$ К та $T \approx 216$ К, відповідно, знак коефіцієнта термоЕРС неочікувано змінюється з додатного на від'ємний за T_2^{inv} (рис. 7), а електрони знову стають основними носіями струму. І це при тому, що концентрація генерованих акцепторів в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x > 0.01$, перевищує число донорів з енергією ϵ_D^1 у n - $ZrNiSn$ (число Ni у позиції Zr ($4a$)). Така поведінка коефіцієнта термоЕРС в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ за $T = T_2^{inv}$ є можливою за умови, що у напівпровіднику, поряд з домішковими акцепторними станами ϵ_A , генеруються донорні стани ϵ_D^2 , енергетичні рівні яких глибші, ніж ϵ_D^1 , а для іонізації донорів ϵ_D^2 та подолання бар'єру до рівня зони провідності потрібні більші енергії. Виглядає так, що у напівпровіднику одночасно генеруються донорно-акцепторні пари, енергетичні рівні яких розташовані у забороненій зоні.

До такого ж висновку приводить аналіз поведінки $\rho(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ за різних температур. Оскільки екстремум на залежності $\rho(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ є результатом урівноваження конкуруючих процесів в електронній структурі напівпровідника, то при підвищенні температури зникнення максимуму $\rho(x)$ за малих концентрацій Ga ($x \approx 0.01$) і поява нового екстремуму $\rho(x)$ у районі концентрацій $x \approx 0.06$ однозначно вказує на існування донорних станів ϵ_D^2 , глибина залягання

яких є більшою, ніж ϵ_D^1 . І дійсно, за концентрацій $x \geq 0.02$ та температур, значення яких є недостатніми для іонізації донора ϵ_D^2 , концентрація акцепторів в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ переважає концентрацію донорів і знак коефіцієнта термоЕРС є прогнозовано додатним. Однак, при підвищенні температури за $T \geq T^{inv}$ починається іонізація донорів ϵ_D^2 , стрімко наростає число вільних електронів, які стають основними носіями струму, на що вказують від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС (рис. 7).

З іншого боку, чим більше число акцепторів генерується у $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, тим потрібно більші енергії (вищі температури), щоб число іонізованих донорів ϵ_D^2 переважало число іонізованих акцепторів ϵ_A . Можемо припустити, що в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ для забезпечення стійкості структури та принципу електронейтральності у позиції $4b$ одночасно генеруються як структурні дефекти акцепторної природи, так і донорної у вигляді вакансій, концентрація яких росте при збільшенні вмісту Ga . У такому випадку, формула напівпровідникового термоелектричного матеріалу має вигляд $(Zr_{1-z}Ni_z)Ni Sn_{1-x-y}Ga_x$, де y – концентрація вакансій у позиції $4b$ атомів Sn .

Аналіз поведінки енергетичних характеристик $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, зокрема, зміни значень енергії активації $\epsilon_1^p(x)$ та амплітуди модуляції зон неперервних енергій ϵ_1^a також показує, що у напівпровіднику одночасно генеруються акцептори та донори (рис. 8).

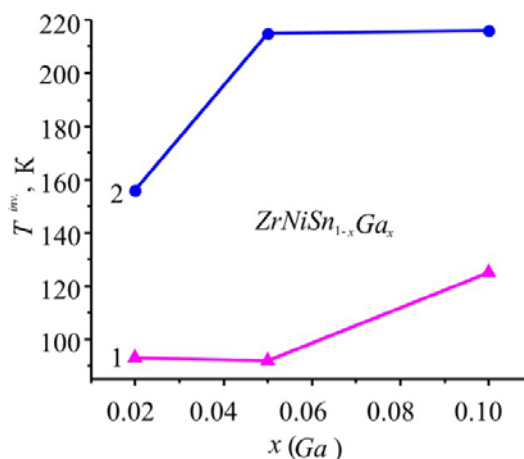


Рис. 7. Зміна значень температури інверсії T^{inv} знаку коефіцієнта термоЕРС: 1 – T_1^{inv} (зміна знаку з від'ємного на додатний); 2 – T_2^{inv} (зміна знаку з додатного на від'ємний). $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$.

Аналіз поведінки енергетичних характеристик $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, зокрема, зміни значень енергії активації $\epsilon_1^p(x)$ та амплітуди модуляції зон неперервних енергій ϵ_1^a також показує, що у напівпровіднику одночасно генеруються акцептори та донори (рис. 8). Так, у n - $ZrNiSn$ значення енергії $\epsilon_1^p(x=0) = 97.6$ меВ відображає енергетичну щілину між положенням рівня Фермі ϵ_F та рівнем протікання зони провідності. Легування напівпровідника n -типу акцепторною домішкою Ga збільшує ступінь компенсації, а рівень Фермі ϵ_F заглиблюються у заборонену зону на відстані $\epsilon_1^p(x=0.01) = 138.8$ меВ та $\epsilon_1^p(x=0.02) = 153.2$ меВ. Враховуючи, що за високих температур знак коефіцієнта термоЕРС залишається від'ємним, можемо зробити висновок, що значення енергій активації $\epsilon_1^p(x=0.01)$ та $\epsilon_1^p(x=0.02)$ відображають енергетичний бар'єр до рівня протікання зони провідності. Нагадаємо, значення енергії активації $\epsilon_1^p(x)$ обчислюється саме з високотемпературної активаційної ділянки залежності $\ln p(1/T)$ (рис. 5).

Від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС та зменшення значень $\varepsilon_1^p(x)$ за концентрацій $x > 0.02$ від $\varepsilon_1^p(x = 0.05) = 139.5$ меВ до $\varepsilon_1^p(x = 0.10) = 111.2$ меВ та $\varepsilon_1^p(x = 0.15) = 91.3$ меВ засвідчують, що рівень Фермі ε_F здійснив реверс та рухається знову у напрямі до зони провідності. Це означає, що у $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ з'являються електрони невідомого походження, а це при легуванні напівпровідника n -типу акцепторною домішкою можливе лише за умови одночасного генерування донорів ε_D^2 , концентрація яких є не меншою, ніж акцепторів.

З іншого боку, одночасне генерування у $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ донорів та акцепторів змінює ступінь компенсації та значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій СЛСКН [3, 8]. На рис. 8 показана зміна значень енергії активації $\varepsilon_1^a(x)$, яка пропорційна амплітуді модуляції зон неперервних енергій $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$. Можемо бачити, що у випадку n - $ZrNiSn$ амплітуда модуляції становить $\varepsilon_1^a(x = 0) = 83.8$ меВ. Уведення у напівпровідник електронного типу провідності найменшої концентрації акцепторної домішки Ga ($x = 0.01$) стрімко збільшує ступінь компенсації, на що вказує ріст значень амплітуди модуляції до $\varepsilon_1^a(x = 0.01) = 101.6$ меВ.

Подальше збільшення концентрації акцепторів у напівпровіднику, де електрони є основними носіями струму завдяки одночасному генеруванню донорів, збільшує ступінь компенсації та амплітуду модуляції зон неперервних енергій від $\varepsilon_1^a(x = 0.02) = 127.3$ меВ до $\varepsilon_1^a(x = 0.05) = 149.8$ меВ та $\varepsilon_1^a(x = 0.10) = 186$ меВ. Спад залежності $\varepsilon_1^a(x)$ за концентрацій $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x > 0.10$, показує, що число іонізованих донорів збільшується швидше, ніж акцепторів, тому ступінь компенсації зменшується. При значних концентраціях генерованих донорно-акцепторних пар $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x = 0.15$, коли хвильові функції локалізованих станів ε_D^2 перекриваються, відбувається металізація провідності (відсутність низькотемпературної активаційної ділянки на залежності $\ln\rho(1/T)$ (рис. 5).

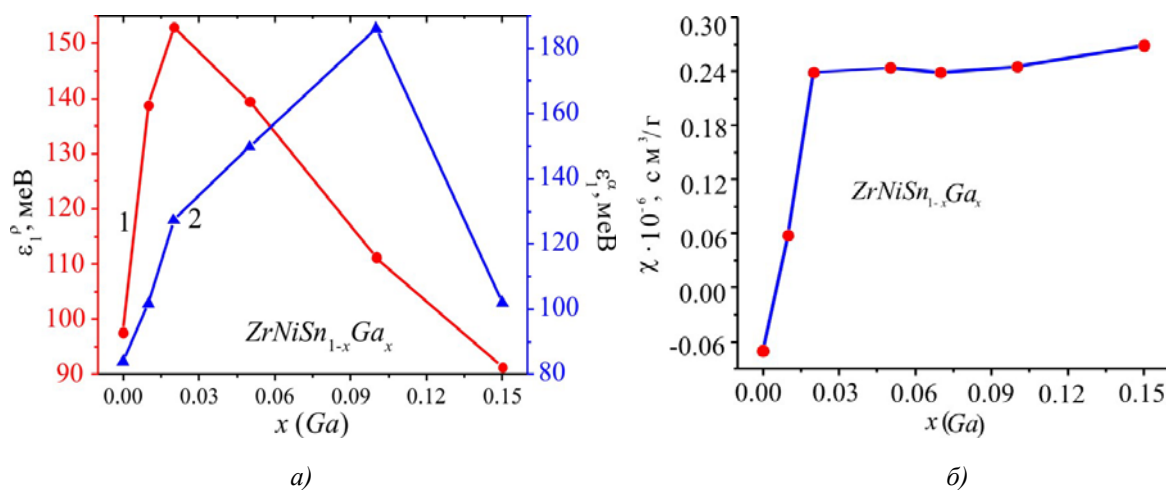


Рис. 8. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^p(x)$ (1) і $\varepsilon_1^a(x)$ (2) (а) та магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (б) $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$.

Цікавими є результати досліджень магнітної сприйнятливості χ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ (рис. 8б), які підтверджують зроблений висновок про одночасне генерування дефектів акцепторної та донорної природи. Дослідження показали, що зразки $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x > 0.01$, є парамагнетиками Паулі, в яких магнітна сприйнятливість χ визначається виключно електронним газом і пропорційна густині станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$. Як видно з рис. 8б, залежність $\chi(x)$ за $x > 0.03$ стрімко змінює нахил, виходить на плато і практично не змінюється до $x = 0.15$. Тобто, збільшення концентрації акцепторної домішки і можливе збільшення концентрації вільних дірок практично не змінює значень $g(\varepsilon_F)$. Така поведінка $\chi(x)$ ($\chi \sim g(\varepsilon_F)$) можлива лише за умови

появи у $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ носіїв струму протилежного знаку близької до дірок концентрації як результат генерування донорно-акцепторних пар, що зумовить незмінність густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$. Зазначимо, що напівпровідник $n\text{-ZrNiSn}$ не є парамагнетиком Паулі, а слабким діаманетиком, про що свідчать від'ємні значення магнітної сприйнятливості: $\chi(x=0) = -0.07 \text{ см}^3/\text{г}$. Тому ріст залежності $\chi(x)$ на ділянці концентрацій $x = 0 - 0.01$ ми не можемо приписувати збільшенню значень $g(\varepsilon_F)$.

Таким чином, результати структурних, електрокінетичних, енергетичних та магнітних досліджень $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ дозволяють говорити про складний механізм одночасного генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи, робити припущення щодо їхньої природи, однак не здатні однозначно довести існування того чи іншого механізму генерування донорно-акцепторних пар. Нижче буде запропоновано такий механізм.

Уточнення кристалічної та електронної структур $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$

Виходячи з того, що наведені вище результати досліджень $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ не дали відповіді стосовно механізмів генерування структурних дефектів різної природи, вирішимо обернену задачу. Відомо, що для розрахунку енергії електрона у першій зоні Бріллюена необхідно знати просторове розташування атомів (або їхню відсутність – вакансії) у вузлах елементарної комірки. З іншого боку, найменші структурні зміни змінюють локальну симетрію та густину електронних станів. У такому разі адекватність результатів розрахунку розподілу густини електронних станів та результатів експериментальних досліджень енергетичних характеристик напівпровідникового матеріалу передбачає, що модель його кристалічної структури є адекватною просторовому розташуванню атомів у реальному матеріалі. Саме тому результати розрахунку електронної структури у співставленні з результатами, наприклад, електрокінетичних чи енергетичних характеристик, дають можливість отримати інформацію про реальну структуру кристала, яка недоступна рентгенівським методам дослідження.

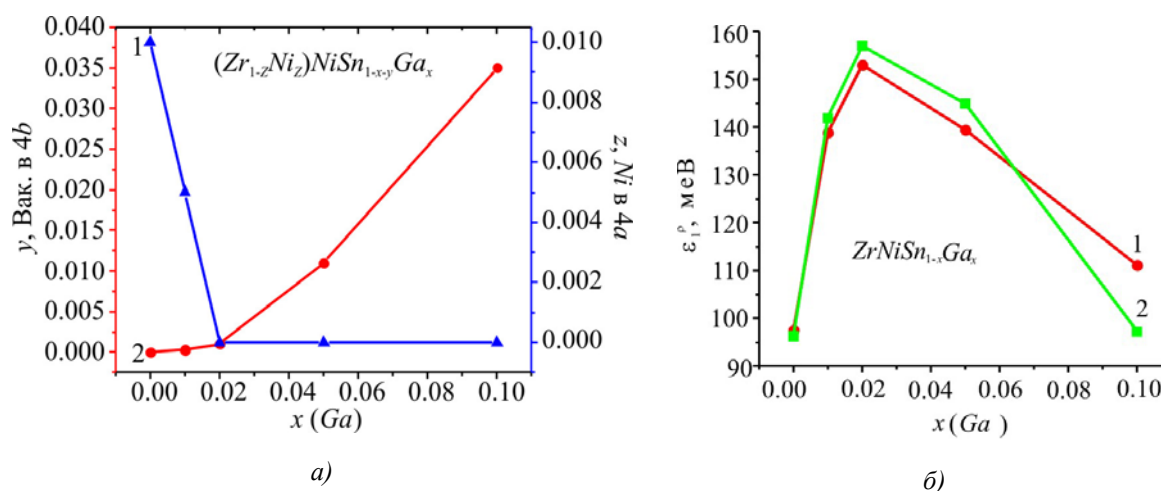


Рис. 9. Динаміка зміни концентрації атомів Ni (z) в позиції 4a атомів Zr (1) і вакансій (y) в позиції 4b атомів Sn (2) (а) та експериментально отримана (1) і розрахована (2) залежність енергії активації ε_1^p (б) $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$

Маючи експериментальні результати швидкості дрейфу рівня Фермі як енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ (рис. 8а, крива 1), шукали ступінь компенсації (співвідношення донорів та акцепторів), яка задасть швидкість руху рівня Фермі ε_F максимально близькою до $\varepsilon_1^p(x)$ (рис. 9).

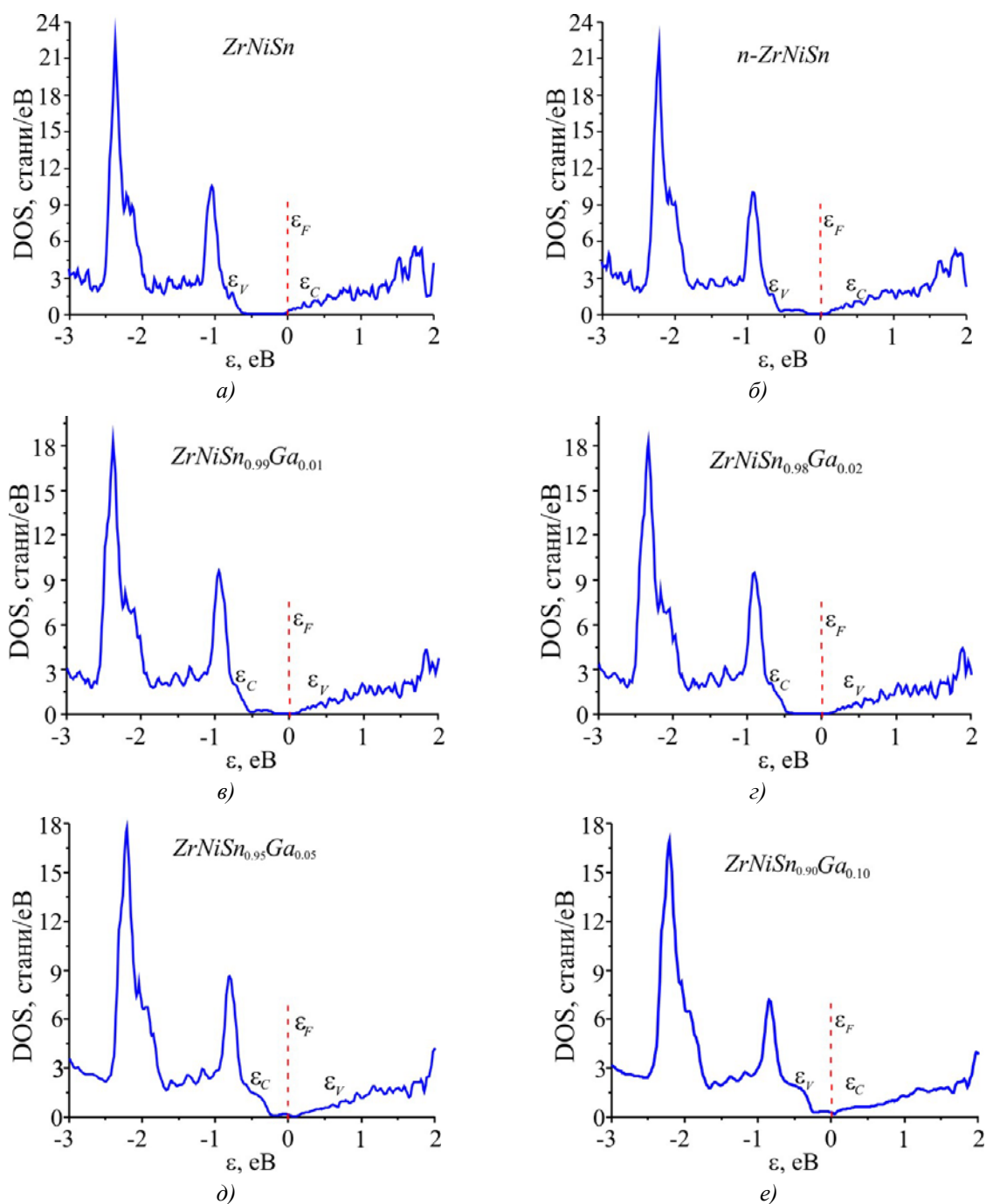


Рис. 10. Розрахунок густини електронних станів DOS для різних концентрацій $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$.

Розрахунки розподілу густини електронних станів DOS проведені практично для всіх варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки, так і ступеню зайнятості всіх позицій власними і/або чужими атомами, а також наявністю у них вакансій. Виявилось, що найбільш прийнятним є варіант розташування атомів в упорядкованій, однак деформованій структурі, в якій відбулися наступні зміни:

а) кристалічна структура n -ZrNiSn є неупорядкованою (локальна аморфізація) через часткове зайняття, до $\sim 1\%$ ($z \approx 0.01$), атомами Ni позиції 4a атомів Zr, що генерує у напівпровіднику структурні дефекти донорної природи (формула напівпровідника $(Zr_{1-z}Ni_z)NiSn$);

- б) уведення атомів Ga упорядковує структуру та зменшує число дефектів донорної природи: атоми Ni покидають позицію $4a$ атомів Zr ($z \rightarrow 0$), а формула напівпровідника набирає вигляду $(Zr_{1-z}Ni_z)Ni Sn_{1-x}Ga_x$;
- в) зайняття домішковими атомами Ga кристалографічної позиції $4b$ атомів Sn генерує структурні дефекти акцепторної природи;
- г) генерування та збільшення числа вакансій (y) в позиції $4b$ атомів Sn (кінцева формула трансформується у $(Zr_{1-z}Ni_z)Ni Sn_{1-x-y}Ga_x$).

Пункт г), будучи результатом формальних математичних розрахунків, містить глибоку фізичну сутність, оскільки одночасне генерування донорно-акцепторних пар забезпечує принцип електронейтральності у позиції $4b$ та стійкість структури термоелектричного матеріалу.

На рис. 9а показані результати розрахунку динаміки зміни всіх структурних дефектів при сильному легуванні n - $ZrNiSn$ акцепторною домішкою Ga , що забезпечує у межах похибки обчислень близькість розрахованої швидкості руху рівня Фермі ε_F (рис. 9б, крива 2) та отриманої з високотемпературних ділянок залежностей $\ln p(1/T)$ (рис. 9б, крива 1).

На основі отриманих результатів просторового розташування атомів в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ проведено розрахунок розподілу густини електронних станів DOS, яка адекватно відображає ступінь компенсації напівпровідникового матеріалу (рис. 10). Зокрема, можемо бачити відмінності у ширині забороненої зони та положенні рівня Фермі ε_F для упорядкованого варіанту структури $ZrNiSn$ та за наявності «локальної аморфізації» у напівпровіднику n - $ZrNiSn$.

З рис. 10 також видно, що рівень Фермі ε_F $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ за усіх концентрацій акцепторної домішки Ga незначно змінює своє розташування відносно рівня зони провідності, що відповідає від'ємним значенням коефіцієнта термоЕРС (рис. 5, 6) та узгоджується з результатами електрокінетичних характеристик матеріалу.

Висновки

Таким чином, у результаті комплексного дослідження кристалічної та електронної структури, кінетичних та магнітних характеристик термоелектричного матеріалу $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ встановлено механізми одночасного генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи (донорно-акцепторні пари), які змінюють ступінь компенсації і визначають механізми електропровідності матеріалу. Досліджений напівпровідник $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ є перспективним термоелектричним матеріалом, а упорядкованість кристалічної структури є запорукою стабільності та відтворюваності характеристик.

Робота виконана у рамках грантів МОН України, № 0115U003257 і № 0114U005464.

Література

1. M. Gurth, G. Rogl, V.V. Romaka, E. Bauer, and P. Rogl, Thermoelectric High ZT Half-Heusler Alloys $Ti_{1-x-y}Zr_xHf_yNiSn$ ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$), Acta Materialia 104, 210 – 222 (2016).
2. Schwall M., Balke B. Phase separation as a key to a thermoelectric high efficiency. Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. Vol. 15. № 6. P. 1868 – 1872.
3. Ромака В.А., Ромака В.В., Стадник Ю.В. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування Львів, 2011. 488 с.
4. V.A. Romaka, V.V. Romaka, and Yu.V. Stadnyk, Intermetallic Semiconductors: Properties and Application (Lviv: Lvivska Polytechnika, 2011), 488 p.
5. V.A. Romaka, M.G. Shelyapina, Yu.K. Gorelenko, D. Fruchart, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, and

- V.F. Chekurin, Special Features of Conductivity Mechanisms in Heavily Doped n -ZrNiSn Intermetallic Semiconductors, Semiconductors 40(6), 655 – 661(2006).
6. Ромака В.А., Роголь П., Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Крайовський В.Я., Качаровський Д., Горинь А.М. Особливості структурних, енергетичних та кінетичних характеристик термоелектричного матеріалу $TiNiSn_{1-x}Ga_x$. *Термоелектрика*. 2016. № 3. С. 24 – 33.
 7. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. Москва, 1979. 416 с.
 8. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. Киев, 1979. 768 с.
 9. Мотт Н., Дэвис Т. Электронные процессы в некристаллических веществах Москва, 1982. 368 с.
 10. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Переход от металлической проводимости к активационной в компенсированных полупроводниках. *ЖЭТФ*. 1971. 61. Вып. 2. С. 816 – 825.
 11. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Полностью компенсированный кристаллический полупроводник как модель аморфного полупроводника. *ЖЭТФ*. 1972. 62. Вып. 3. С. 1156 – 1165.
 12. T. Roisnel, J.Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns Analysis, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7 378-381, 118 – 123 (2001).
 13. M. Schruter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, and G.G. Reddy, First-Principles Investigations of Atomic Disorder Effects on Magnetic and Structural Instabilities in Transition-Metal Alloys, Phys. Rev. B 52, 188 – 209 (1995).
 14. V.L. Moruzzi, J.F. Janak, and A.R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metals (NY: Pergamon Press, 1978), 348 p.
 15. Ромака В.В., Ромака Л.П., Ромака, Крайовський В.Я., Стадник Ю.В. Станіди рідкісноземельних та перехідних металів. Львів, 2015. 224 с.
 16. V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, and V. Krayovsky, Peculiarities of Structural Disorder in Zr- and Hf- Containing Heusler and Half-heusler Stannides, Intermetallics 35, 45 – 52 (2013).

Надійшла до редакції 02.09.2016