

Ромака В.А.^{1,2}, Ромака Л. П.³, Стаднык Ю.В.³,
Крайовский В.Я.², Ромака В.В.², Горынь А.М.³

¹Институт прикладных проблем механики и математики им. Я.С. Пидстрыгача
НАН Украины, ул. Научная, 3-б, Львов, 79060, Украина;

²Национальный университет “Львовская политехника”, ул. С. Бандеры, 12,
Львов, 79013, Украина;

³Львовский национальный университет им. И. Франко, ул. Кирилла
и Мефодия, 6, Львов, 79005, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ n -ZrNiSn, ЛЕГИРОВАННОГО Ga

Исследована кристаллическая и электронная структуры, температурные и концентрационные зависимости удельного сопротивления, коэффициента термоЭДС и магнитной восприимчивости термоэлектрического материала $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ в диапазонах: $T = 80 - 400$ К, $x = 0.01 - 0.15$. Установлены механизмы электропроводности $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, которые определяют одновременно генерированные структурные дефекты донорной и акцепторной природы (донорно-акцепторные пары) в кристаллографической позиции 4b атомов Sn. Одновременное генерирование донорно-акцепторных пар обеспечивает электронейтральность и устойчивость структуры термоэлектрического материала, а также стабильность и воспроизводимость его характеристик.

Ключевые слова: электронная структура, электросопротивление, коэффициент термоЭДС.

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, thermopower coefficient.

Введение

Термоэлектрические материалы, полученные легированием интерметаллических полупроводников n -TiNiSn, n -ZrNiSn и n -HfNiSn акцепторными и/или донорными примесями, обнаружили высокие значения термоэлектрической добротности, обладают высокой эффективностью преобразования тепловой энергии в электрическую и являются сегодня одними из наиболее исследуемых. В частности, в материалах $Ti_{1-x-y}Zr_xHf_yNiSn$ ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$) [1] и $Ti_{0.5}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ti_{0.5}NiSn_{0.998}Sb_{0.002}$ [2] значение ZT при температуре $T = 800$ К составляет ~ 1.4 , что

соответствует лучшим показателям материалов на основе теллуридов, клатратов, скуттерудитов и т.п.

Однако помехой широкого внедрения этих материалов является не до конца изученные процессы трансформации кристаллической и электронной структур при оптимизации характеристик путем легирования базового полупроводника, которое сопровождается непрогнозируемым генерированием структурных дефектов, изменяющим электронную структуру и физические свойства материала. Так, при легировании $n\text{-ZrNiSn}$ акцепторными примесями $M = Cr, Mn, Fe, Co$, замещения атомов Ni , появляются доноры неизвестного происхождения [3 – 5]. Логическим выглядело генерирование в $ZrNi_{1-x}M_xSn$ лишь структурных дефектов акцепторной природы, поскольку число 3 d -электронов Ni преобладает такое в Cr, Mn, Fe и Co . Однако электрокинетические и гальваномагнитные исследования показали появление значительного числа доноров, концентрация которых возрастает с увеличением числа акцепторов. В термоэлектрическом материале $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, полученном легированием $n\text{-TiNiSn}$ атомами Ga ($4s^24p^1$) замещающими Sn ($5s^25p^2$), также установлено одновременное генерирование как дефектов акцепторной природы (Ga владеет меньшим числом p -электронов, чем Sn), так и донорной неизвестного происхождения, концентрация которых возрастает при увеличении содержания Ga [6].

Как известно, термоэлектрические материалы на основе интерметаллических полупроводников синтезируют путем сплавления шихты исходных компонентов с дальнейшим охлаждением расплава, а это, по определению Н. Мотта [7], является одним из способов получения аморфных твердых тел и порождает значительные структурные дефекты. Кроме того, оптимизация характеристик путем контролируемого легирования полупроводника дополнительно генерирует дефекты донорной, акцепторной или нейтральной природы, а в запрещенной зоне появляются соответствующие энергетические состояния, которые и определяют его свойства. Итак, по способу получения такой термоэлектрический материал является сильно легированным и сильно компенсированным полупроводником (СЛСКП) [8]. Непрогнозируемое появление в материалах дефектов донорной и/или акцепторной природы как при синтезе, так и в процессе оптимизации их характеристик неконтролируемо изменяет степень компенсации (отношение доноров и акцепторов), что усложняет технологию получения материалов с заданными характеристиками.

Б. Шкловский и А. Эфрос показали, что при наличии в полупроводнике значительного числа разных заряженных дефектов, расположение которых носит флуктуационный характер, радикально изменяет его электронную структуру, что приводит к флуктуации потенциального рельефа и модуляции зон непрерывных энергий [9, 10]. При низких температурах сильно легированный кристаллический полупроводник – это неупорядоченная система, подобная аморфной. Кроме того, авторы [10] предложили схему полностью компенсированного полупроводника как модель аморфного полупроводника (рис. 1). Электрон рассматривается не в периодическом поле кристалла, а в хаотичном поле дефектов, причем потенциальную энергию такого поля нельзя считать малой.

Используя подходы [9, 10] для описания неупорядоченных систем, коими являются термоэлектрические материалы на основе интерметаллических полупроводников, сделана попытка исследовать механизмы генерирования доноров в термоэлектрическом материале $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, полученном легированием $n\text{-ZrNiSn}$ атомами Ga путем замещения Sn (рис. 2), что делает полупроводниковый материал СЛСКП. Полученные результаты позволяют управлять оптимизацией характеристик термоэлектрических материалов путем соответствующего легирования [11].

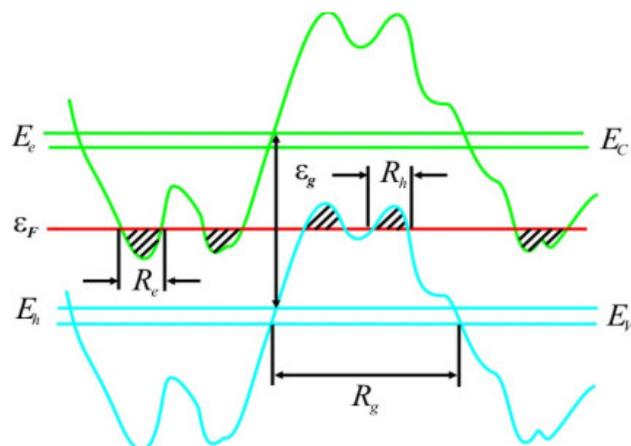


Рис. 1. Энергетическая схема полностью компенсированного полупроводника [10]. Верхняя и нижняя прямые – невозмущенные состояния дна зоны проводимости E_C и вершины валентной зоны E_V ; средняя – уровень Ферми ϵ_F ; E_e и E_h – уровни протекания зоны проводимости и валентной зоны. Волнистые линии – граница зон, модулированных электростатическим потенциалом заряженных дефектов. Занятые области (капли) заштрихованны. R_e , R_h и R_g – размеры электронных, дырочных капель и флуктуации.

Методики исследований

Исследовалась кристаллическая структура, распределение плотности электронных состояний (DOS), электрокинетические, энергетические и магнитные характеристики $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$. Образцы синтезированы в лаборатории Института физической химии Венского университета. Методом рентгеноструктурного анализа (порошковый метод) получены массивы данных (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $\text{CuK}\alpha_1$), а с помощью программы Fullprof [12] рассчитаны структурные характеристики. Химический и фазовый составы образцов контролировали с помощью микрозондового анализатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Расчеты электронной структуры проводились методами Коринги-Кона-Ростокера (KKR) в приближении когерентного потенциала (CPA) и локальной плотности (LDA) [13] с использованием обменно-корреляционного потенциала Moruzzi-Janak-Williams [14] и линейной МТ орбитали (LMTO) в рамках теории функционала плотности DFT. Точность расчетов положения уровня Ферми ϵ_F составляет ± 8 мэВ. Измерялись температурные и концентрационные зависимости удельного электросопротивления (ρ), коэффициента термоЭДС (α) относительно меди и магнитной восприимчивости (χ) (метод Фарадея) образцов $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ в диапазонах: $T = 80 - 400$ К, $N_A^{\text{Ga}} \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.01$) – $2.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.15$) и напряженности магнитного поля $H \leq 10$ кЭ.

Исследование структурных особенностей $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$

Микрозондовый анализ концентрации атомов на поверхности образцов $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ установил их соответствие исходным составам шихты, а рентгеновские фазовый и структурный анализы показали, что дифрактограммы образцов включительно до состава $x = 0 - 0.15$ индексируются в структурном типе MgAgAs (пр. группа [15]) и не содержат следов других фаз.

Термодинамические расчеты в приближении гармонических колебаний атомов в рамках теории функционала плотности DFT показали, что изменение значений свободной энергии

$\Delta G(x)$ (потенциал Гельмгольца) проходит через минимум в районе концентрации $x \approx 0.4$ при температуре гомогенизирующего отжига образцов $T = 1073$ К (рис. 3а), указывая на границу растворимости атомов Ga в структуре соединения $ZrNiSn$. Таким образом, составы исследуемых образцов $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x = 0 - 0.15$, находятся в пределах растворимости, о чем также свидетельствует отсутствие в них посторонних фаз.

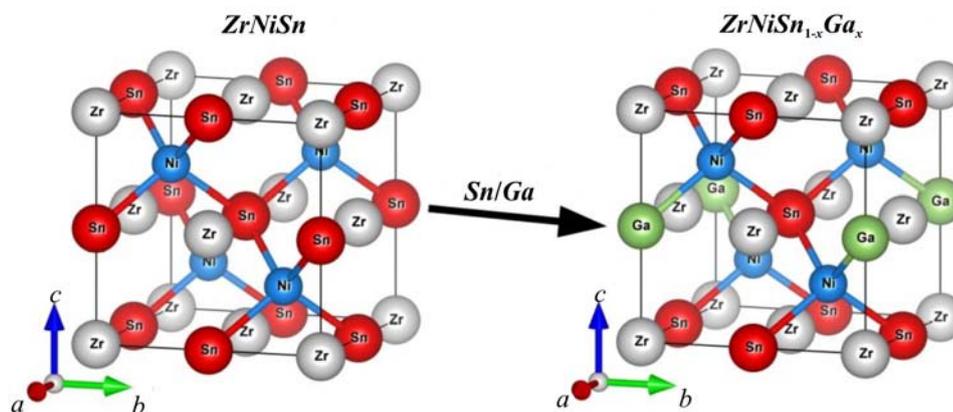


Рис. 2. Модель трансформации кристаллической структуры $ZrNiSn$ в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$.

В [16] показано, что кристаллическая структура $ZrNiSn$ неупорядочена (локальная аморфизация) вследствие частичного, $k \sim 1\%$ ($z \approx 0.01$), замещения атомами Ni ($3d^8 4s^2$) позиции $4a$ атомов Zr ($4d^2 5s^2$), что генерирует в полупроводнике структурные дефекты донорной природы («априорное легирование»), поскольку в Ni больше d -электронов, а в запрещенной зоне появляются донорные состояния ε_D^1 . Формула соединения принимает вид $(Zr_{1-z}Ni_z)NiSn$. Структурные исследования также показали, что введение атомов Ga упорядочивает кристаллическую структуру («залечивает» структурные дефекты): атомы Ni покидают позицию $4a$ атомов Zr , а значение $z \rightarrow 0$.

Учитывая, что атомный радиус Ga ($r_{Ga} = 0.141$ нм) меньше, чем у Sn ($r_{Sn} = 0.162$ нм), логично было бы ожидать уменьшения величины периода элементарной ячейки $a(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$. Однако, как видно из рис. 3б, изменение значений $a(x)$ не является монотонным, отображая процессы структурных преобразований, вызванных примесными атомами Ga . Детально разберем эти изменения, так как они также вызывают изменения в электронной структуре и влияют на свойства термоэлектрического материала. Обращаем внимание на характер изменения значений $a(x)$ на участке $0 \leq x \leq 0.03$ (рис. 3б).

Как показали структурные исследования, в процессе введения атомов Ga в структуру $ZrNiSn$ на участке концентраций $0 \leq x \leq 0.01$ происходит ее упорядочение путем вытеснения небольших атомов Ni ($r_{Ni} = 0.124$ нм) с позиции $4a$ большими атомами Zr ($r_{Zr} = 0.160$ нм) (рис. 3б). Одновременно с вытеснением атомов Ni происходит процесс замещения в позиции $4b$ больших атомов Sn на меньшие Ga . Учитывая, что различие атомных радиусов Zr и Ni составляет $(r_{Zr} - r_{Ni}) = 0.036$ нм, а Sn и Ga – $(r_{Sn} - r_{Ga}) = 0.021$ нм, изменение значений $a(x)$ на участке концентраций $0 \leq x \leq 0.01$ будет определять процесс вытеснения Ni с позиции $4a$ большими атомами Zr , что обусловит рост зависимости $a(x)$ (рис. 3б). После того, как атомы Ni будут вытеснены из позиции Zr (упорядочение структуры), изменение значений $a(x)$ будет определять замещение атомами Ga позиции Sn ($4b$) и они уменьшаются на участке концентраций $0.02 \leq x \leq 0.15$. Заметим, что упорядочение структуры термоэлектрического материала $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ делает стабильными его эксплуатационные характеристики при термоциклах нагрев-охлаждение.

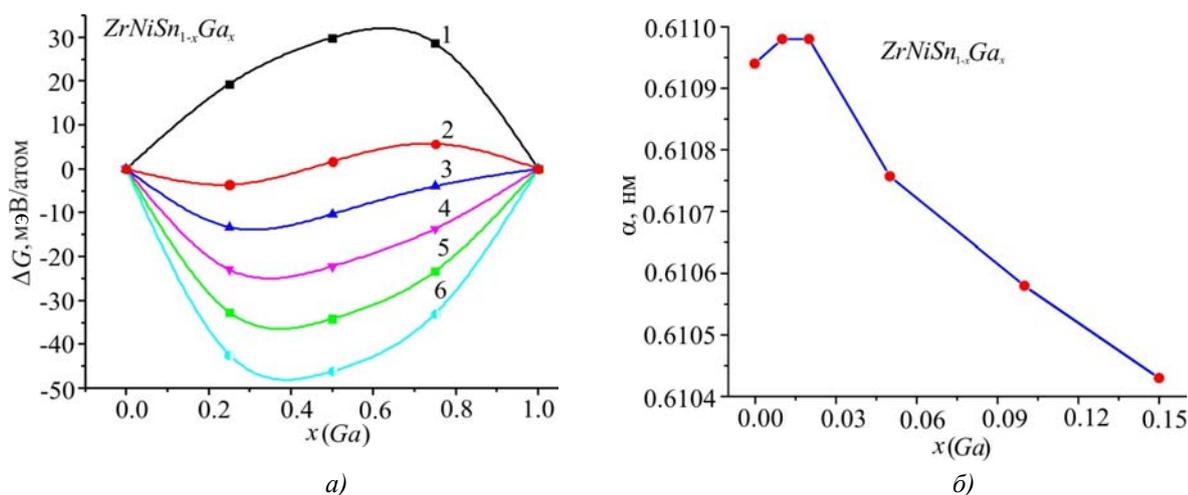


Рис. 3. Изменение значений термодинамического потенциала $\Delta G(x)$ при разных температурах (а): 1 – $T = 0$ К; 2 – $T = 473$ К; 3 – $T = 673$ К; 4 – $T = 873$ К; 5 – $T = 1073$ К; 6 – $T = 1273$ К и периода элементарной ячейки $a(x)$ $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ (б).

Изменения в кристаллической структуре $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ при ее упорядочении непременно приведут к соответствующей трансформации электронной структуры. В частности, если в запрещенной зоне $n\text{-ZrNiSn}$ существуют донорные состояния ε_D^1 , сформированные в результате вытеснения примерно 1% атомов Zr атомами Ni [16], то упорядочение структуры (вытеснение Ni из позиции Zr (4a)) должно привести к уменьшению числа структурных дефектов донорной природы, а донорные состояния ε_D^1 должны исчезнуть.

С другой стороны, поскольку в p -состоянии атома Ga на один электрон меньше, чем у Sn , то замещение Sn на Ga генерирует в позиции $4b$ дефект акцепторной природы, что послужит причиной появления в запрещенной зоне примесных акцепторных состояний ε_A . Наличие значительного числа акцепторов и доноров повлияет на зонную структуру $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, что должно проявиться при исследовании электрокинетических и энергетических характеристик.

Исследование электронной структуры $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$

Для прогнозирования поведения уровня Ферми ε_F , ширины запрещенной зоны ε_g и кинетических характеристик $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ проведен расчет плотности электронных состояний (DOS) (рис. 4). Принимая во внимание, что согласно результатам структурных исследований кристаллическая структура $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, $x \geq 0.01$ упорядочена, расчеты DOS проведены для случая упорядоченного варианта структуры. Как видно из рис. 4, при введении в $n\text{-ZrNiSn}$ наименее достижимых в эксперименте концентраций акцепторной примеси Ga , уровень Ферми ε_F (пунктирная линия) начинает дрейфовать от зоны проводимости ε_C , на расстоянии ~ 97.6 мэВ от которой он располагался [3], к середине запрещенной зоны ε_g и дальше к валентной зоне ε_V , которую пересечет при определенных концентрациях Ga .

При пересечении уровнем Ферми ε_F середины запрещенной зоны ($x \approx 0.025$) и дальнейшем движении в направлении валентной зоны, изменится тип проводимости полупроводника, а основными носителями тока станут дырки. Заметим, что кроме дрейфа уровня Ферми ε_F , вызванного изменением степени компенсации полупроводника, имеет место и уменьшение значений ширины запрещенной зоны.

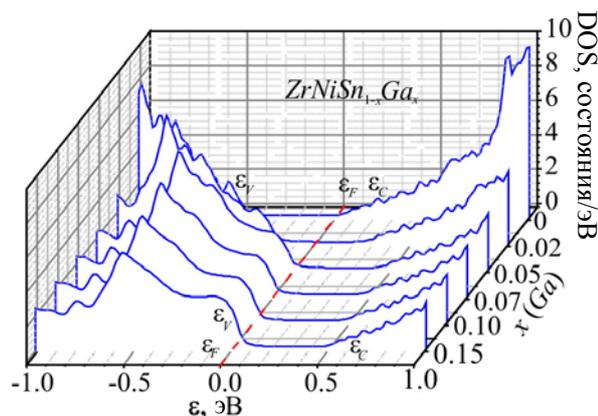


Рис. 4. Расчеты плотности электронных состояний DOS $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$.

Таким образом, результаты расчетов плотности электронных состояний $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, выполненные на основе результатов структурных исследований, подтверждают прогнозируемую акцепторную природу структурных дефектов. Результаты экспериментальных исследований, приведенные ниже, покажут соответствие результатов расчетов реальным процессам в термоэлектрическом материале.

Исследование электрокинетических, энергетических и магнитных характеристик $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$

Температурные и концентрационные зависимости удельного электросопротивления ρ и коэффициента термоЭДС α $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ приведены на рис. 5, рис. 6. Зависимости $\ln(\rho/T)$ и $\alpha(1/T)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ (рис. 5) являются типичными для СЛСКП, а имеющиеся активационные участки указывают на несколько механизмов переноса заряда [3, 7, 8]. Зависимости $\ln(\rho/T)$ аппроксимируются с помощью известного соотношения [8]:

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

где первое высокотемпературное слагаемое описывает активацию носителей тока ε_1^p с уровня Ферми ε_F на уровень протекания зон непрерывных энергий, а второй, низкотемпературный, – прыжковую проводимость ε_3^p . В свою очередь, температурные зависимости коэффициента термоЭДС $\alpha(1/T)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ могут быть аппроксимированы с помощью следующей зависимости [7]:

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

где γ – параметр, зависящий от природы рассеяния. Из высокотемпературного участка зависимости $\alpha(1/T)$ вычислены значения энергии активации ε_1^α , которые, как показано в [3], пропорциональны амплитуде крупномасштабной флуктуации зон непрерывных энергий (рис. 1), а из низкотемпературного – значения энергии активации ε_3^α , пропорциональные амплитуде модуляции мелкомасштабной флуктуации СЛСКП [8 – 10].

Наличие на зависимостях $\ln(\rho/T)$ для всех составов $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ высокотемпературных активационных участков свидетельствует о том, что уровень Ферми ε_F расположен в запрещенной зоне, откуда происходит термическая активация носителей тока на уровне протекания. Однако полученный результат противоречит результатам расчетов DOS $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ (рис. 4), которые прогнозировали пересечение уровнем Ферми ε_F валентной зоны при концентрации Ga $x \approx 0.04$ и переходом проводимости диэлектрик-металл, являющийся переходом Андерсона [7].

Если предположить, что в $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, как ожидалось, генерируются лишь дефекты акцепторной природы, то при концентрации Ga , например, $x = 0.15$ ($N_A^{\text{Ga}} \approx 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$), уровень Ферми ϵ_F давно мог бы пересечь валентную зону. Однако при высоких температурах не происходит металлизации проводимости, что возможно лишь при условии одновременного генерирования, наряду с акцепторами, доноров неизвестного происхождения, компенсирующих акцепторы, что заставит уровень Ферми ϵ_F остаться в зоне запрещенных энергий, отражая степень компенсации $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$.

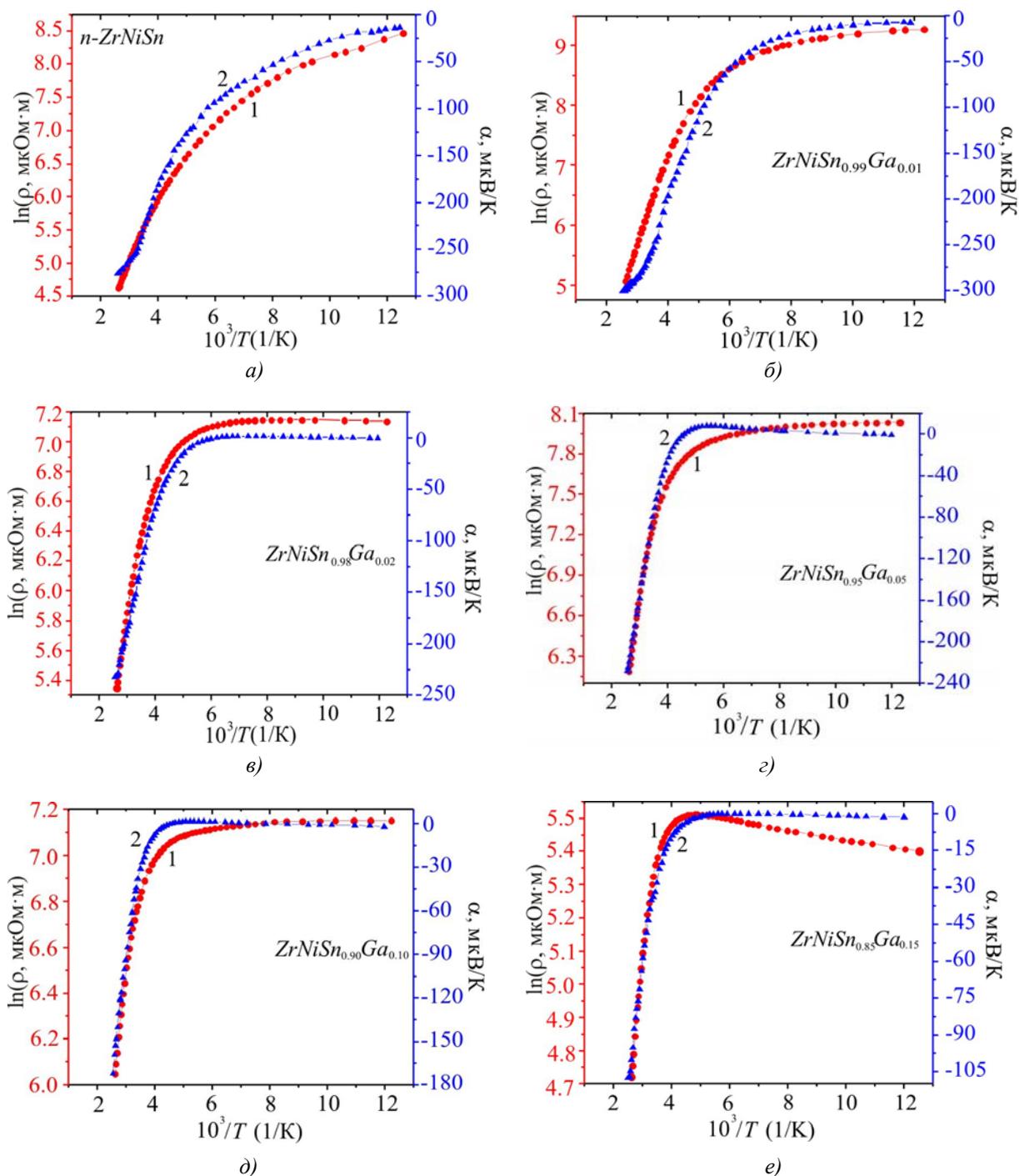


Рис. 5. Температурные зависимости удельного электросопротивления $\ln\rho(1/T)$ (1) и коэффициента термоЭДС $\alpha(1/T)$ (2) $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$.

Прогнозировалось, что замещение атомов Sn на Ga будет сопровождаться генерированием структурных дефектов акцепторной природы в позиции $4b$ и появлением примесных акцепторных состояний ϵ_1^a . При концентрации атомов Ga , когда уровень Ферми ϵ_f пересечет середину запрещенной зоны и начнет приближаться к уровню протекания валентной зоны, основными носителями тока будут свободные дырки. Такие предположения являются логичными, ведь при концентрации Ga , $x > 0.01$, количество генерированных акцепторов ϵ_1^a уже превышает количество доноров с энергией ϵ_D^1 у $n\text{-ZrNiSn}$ (число атомов Ni в позиции Zr ($4a$)).

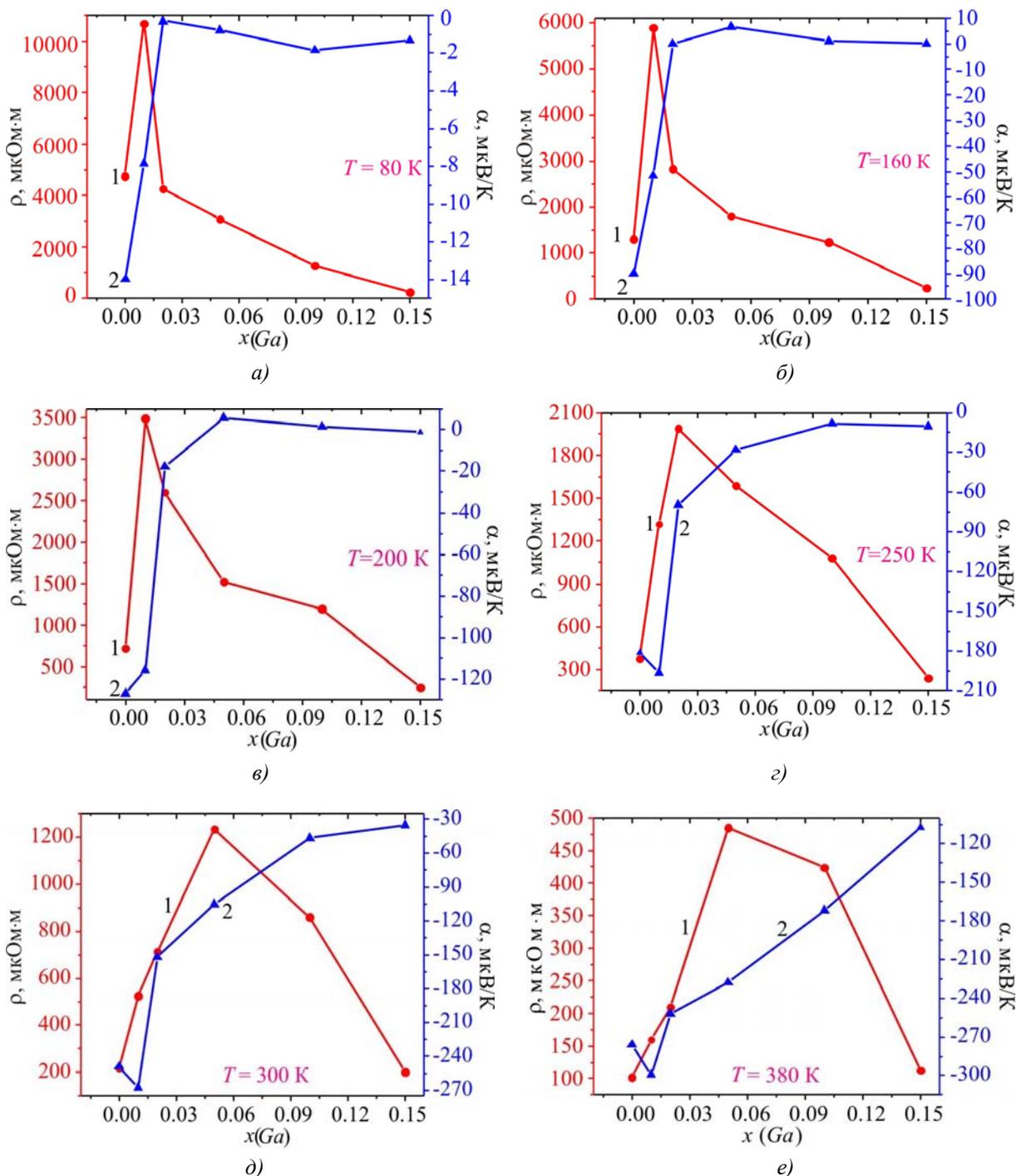


Рис. 6. Изменение значений удельного электросопротивления $\rho(x)$ и коэффициента термоЭДС $\alpha(x)$ $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ при разных температурах.

С другой стороны, если предположить, что в $ZrNiSn$ отсутствуют структурные дефекты донорной природы и полупроводник является собственным (отсутствуют донорные состояния ε_D^1), то при введении атомов Ga значения удельного электросопротивления $\rho(x)$ будут уменьшаться для всех температур и концентраций из-за появления и увеличения числа свободных дырок в валентной зоне при ионизации акцепторов ε_A . Понятно, что знак коэффициента термоЭДС в таком случае будет положительным.

То, что атомы Ga , введенные в $n\text{-ZrNiSn}$, генерируют структурные дефекты акцепторной природы, показывают зависимости изменения значений удельного сопротивления $\rho(x, T)$ и коэффициента термоЭДС $\alpha(x, T)$ во всем концентрационном и температурном диапазонах (рис. 6). Сначала проанализируем зависимости $\rho(x)$ и $\alpha(x)$ при температуре 80 К. Так, введение наименьшей в эксперименте концентрации Ga стремительно увеличивает значение удельного сопротивления $\rho(x)$ при $T = 80$ К от значений $\rho(x = 0) = 4751.1$ мкОм·м до $\rho(x = 0.01) = 10677.7$ мкОм·м. Можем предположить, что образец с концентрацией $x = 0.01$ является сильно компенсированным, поскольку число генерированных акцепторов близко к числу доноров в $n\text{-ZrNiSn}$ [16]. Стремительный рост зависимости $\rho(x)$ на участке $x = 0 - 0.01$ определяют два процесса:

– уменьшение числа донорных состояний ε_D^1 при упорядочении структуры $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, когда атомы Zr вытесняют с позиции $4a$ атомы Ni , «залечивая» структурные дефекты донорной природы;

– «вымораживание» свободных электронов в запрещенную зону на примесные акцепторные состояния ε_A , образованные при замещении Sn на Ga .

Однако при концентрации $x > 0.01$ и $T = 80$ К значение удельного сопротивления $\rho(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ так же стремительно уменьшается от $\rho(x = 0.02) = 4255.89$ мкОм·м к $\rho(x = 0.05) = 3079.7$ мкОм·м и $\rho(x = 0.10) = 1275.7$ мкОм·м, указывая на увеличение числа свободных носителей тока. Максимум на зависимости $\rho(x)$ при введении в полупроводник электронного типа проводимости акцепторной примеси Ga отображает уравнивание конкурирующих процессов, которые определяют механизмы проводимости. Исследуем тип и природу происхождения носителей тока, которые определяют убывающую зависимость $\rho(x)$ (рис. 6).

Как видно из рис. 5 и рис. 6, при температуре 80 К знак коэффициента термоЭДС $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ остается отрицательным для всех концентраций, а электроны являются основными носителями тока. И это при том, что концентрация генерированных структурных дефектов акцепторной природы в образце, например, $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ $x = 0.10$, на порядок превышает концентрацию доноров в $n\text{-ZrNiSn}$. Это возможно лишь при такой глубине залегания акцепторных состояний, что температура 80 К является недостаточной для ионизации акцепторов (преодоление дыркой энергетического барьера между уровнем протекания валентной зоны и акцепторным уровнем ε_A).

При повышении температуры ($T > 80$ К) зависимость $\rho(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ трансформируется, отображая изменения в электронной структуре полупроводника. На зависимости $\rho(x)$ при температуре $T = 160$ К в районе концентрации $x \approx 0.06$ сначала появляется ступенька, постепенно перерастающая в экстремум ($T = 300$ К), который с ростом температуры $T = 380$ К смещается в область высших концентраций $x \approx 0.08$. При этом исчезает максимум на зависимости $\rho(x)$ в области $x \approx 0.01$.

Итак, при малых концентрациях акцепторной примеси Ga максимум на зависимости $\rho(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ при концентрации $x \approx 0.01$ (рис. 6) связан с существованием в запрещенной зоне донорных состояний ε_D^1 (атомы Ni в позиции $4a$ атомов Zr). При концентрации акцепторов,

которая отвечает концентрации генерированных доноров ($x \approx 0.01$), происходит истощение доноров, значения удельного электросопротивления максимальные, а полупроводник является сильно компенсированным. Поскольку значения коэффициента термоЭДС при температуре 80 К остаются отрицательными для всех концентраций, то данная температура является недостаточной для полной ионизации акцепторов.

Заметим, что в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ ($x = 0.01$) концентрация доноров с энергией ε_D^1 на самом деле будет намного меньшей, чем число генерированных акцепторов с энергией ε_A , потому что при наименьших концентрациях Ga структура упорядочивается, уменьшая число доноров с энергией ε_D^1 .

При концентрации $x \geq 0.02$, когда число генерированных акцепторов превышает число доноров в n -ZrNiSn, при повышении температуры от $T = 80$ К к $T = T_1^{inv}$ знак коэффициента термоЭДС изменяется с отрицательного на положительный (рис. 7). То есть, для образцов $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x \approx 0.02$ и $x \approx 0.05$, температура ~ 93 К является достаточной для ионизации акцепторов ε_A .

Однако при дальнейшем повышении температуры в образцах $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x \approx 0.02$ и $x \approx 0.05, 0.10$, при температуре $T \approx 156$ К и $T \approx 216$ К, соответственно, знак коэффициента термоЭДС неожиданно изменяется с положительного на отрицательный при T_2^{inv} (рис. 7), а электроны снова становятся основными носителями тока. И это при том, что концентрация генерированных акцепторов в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x > 0.01$, превышает число доноров с энергией ε_D^1 в n -ZrNiSn (число Ni в позиции Zr (4a)). Такое поведение коэффициента термоЭДС в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ при $T = T_2^{inv}$ является возможным при условии, что в полупроводнике, одновременно с примесными акцепторными состояниями ε_A , генерируются донорные состояния ε_D^2 , энергетические уровни которых более глубоки, чем ε_D^1 , а для ионизации доноров ε_D^2 и преодоления барьера к уровню протекания зоны проводимости нужны большие энергии. Выглядит так, что в полупроводнике одновременно генерируются донорно-акцепторные пары, энергетические уровни которых расположены в запрещенной зоне.

К такому же выводу приводит анализ поведения $\rho(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ при различных температурах. Поскольку экстремум на зависимости $\rho(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ является результатом уравнивания конкурирующих процессов в электронной структуре полупроводника, то при повышении температуры исчезновение максимума $\rho(x)$ при малых концентрациях Ga ($x \approx 0.01$) и появление нового экстремума $\rho(x)$ в области концентраций $x \approx 0.06$ однозначно указывает на существование донорных состояний ε_D^2 , глубина залегания которых больше, чем ε_D^1 . Действительно, при концентрации $x \geq 0.02$ и температурах, значения которых являются недостаточными для ионизации донора ε_D^2 , концентрация акцепторов в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ преобладает над концентрацией доноров и знак коэффициента термоЭДС является прогнозируемо положительным. Однако при повышении температуры при $T \geq T_1^{inv}$ начинается ионизация доноров ε_D^2 , стремительно нарастает число свободных электронов, которые становятся основными носителями тока, на что указывают отрицательные значения коэффициента термоЭДС (рис. 7).

С другой стороны, чем большее число акцепторов генерируется в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, тем большие энергии (высшие температуры) нужны, чтобы число ионизированных доноров ε_D^2 преобладало над числом ионизированных акцепторов ε_A . Можно предположить, что в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ для обеспечения стойкости структуры и принципа электронейтральности в позиции 4b одновременно генерируются как структурные дефекты акцепторной природы, так и донорной в виде вакансий, концентрация которых возрастает при увеличении содержания Ga .

В таком случае, формула полупроводникового термоэлектрического материала имеет вид $(\text{Zr}_{1-z}\text{Ni}_z)\text{NiSn}_{1-x-y}\text{Ga}_x$, где y – концентрация вакансий в позиции $4b$ атомов Sn .

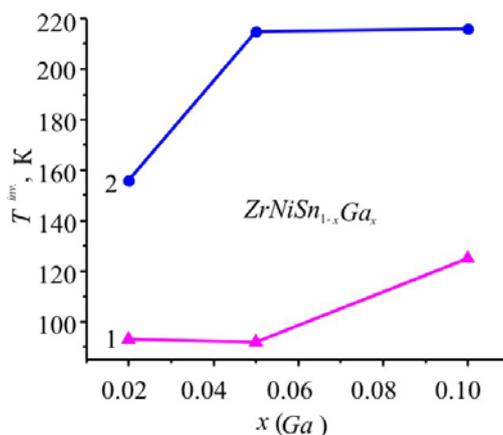


Рис. 7. Изменение значений температуры инверсии T^{inv} , знака коэффициента термоЭДС:

1 – T_1^{inv} (изменение знака с отрицательного на положительный);

2 – T_2^{inv} (изменение знака с положительного на отрицательный) $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$.

Анализ поведения энергетических характеристик $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, в частности, изменения значений энергии активации $\varepsilon_1^p(x)$ и амплитуды модуляции зон непрерывных энергий ε_1^a также показывает, что в полупроводнике одновременно генерируются акцепторы и доноры (рис. 8). Так, в $n\text{-ZrNiSn}$ значение энергии $\varepsilon_1^p(x=0) = 97.6$ мэВ отображает энергетическую щель между положением уровня Ферми ε_F и уровнем протекания зоны проводимости. Легирование полупроводника n -типа акцепторной примесью Ga увеличивает степень компенсации, а уровень Ферми ε_F углубляется в запрещенную зону на расстоянии $\varepsilon_1^p(x=0.01) = 138.8$ мэВ и $\varepsilon_1^p(x=0.02) = 153.2$ мэВ. Учитывая, что при высоких температурах знак коэффициента термоЭДС остается отрицательным, можем сделать вывод, что значения энергий активации $\varepsilon_1^p(x=0.01)$ и $\varepsilon_1^p(x=0.02)$ отображают энергетический барьер к уровню протекания зоны проводимости. Напомним, значение энергии активации $\varepsilon_1^p(x)$ вычисляется именно из высокотемпературного активационного участка зависимости $\ln p(1/T)$ (рис. 5).

Отрицательные значения коэффициента термоЭДС и уменьшение значений $\varepsilon_1^p(x)$ при концентрациях $x > 0.02$ от $\varepsilon_1^p(x=0.05) = 139.5$ мэВ к $\varepsilon_1^p(x=0.10) = 111.2$ мэВ и $\varepsilon_1^p(x=0.15) = 91.3$ мэВ свидетельствуют, что уровень Ферми ε_F осуществил реверс и движется снова в направлении к зоне проводимости. Это означает, что в $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ появляются электроны неизвестного происхождения, а это при легировании полупроводника n -типа акцепторной примесью возможно лишь при условии одновременного генерирования доноров ε_D^2 , концентрация которых не меньшая, чем концентрация акцепторов.

С другой стороны, одновременное генерирование в $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ доноров и акцепторов меняет степень компенсации и значение амплитуды модуляции зон непрерывных энергий СЛСКП [3, 8]. На рис. 8 показано изменение значений энергии активации $\varepsilon_1^a(x)$, пропорциональной амплитуде модуляции зон непрерывных энергий $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$. Можем видеть, что в случае $n\text{-ZrNiSn}$ амплитуда модуляции представляет $\varepsilon_1^a(x=0) = 83.8$ мэВ. Введение в полупроводник электронного типа проводимости наименьшей концентрации акцепторной примеси Ga ($x=0.01$) стремительно увеличивает степень компенсации, на что указывает рост значений амплитуды модуляции к $\varepsilon_1^a(x=0.01) = 101.6$ мэВ.

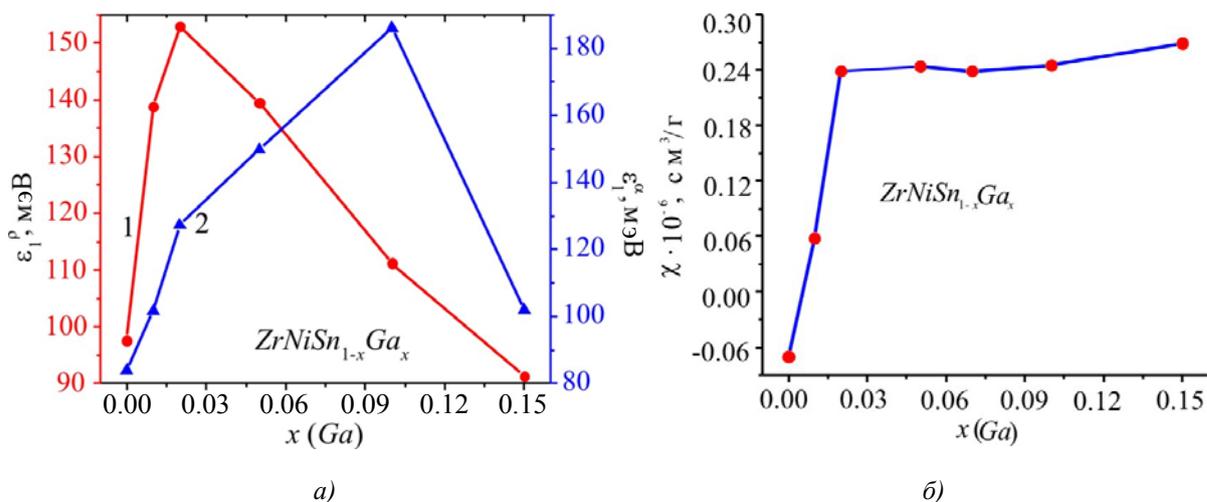


Рис. 8. Изменение значений энергий активации $\epsilon_1^p(x)$ (1) и $\epsilon_1^a(x)$ (2) (а) и магнитной восприимчивости $\chi(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ (б).

Дальнейшее увеличение концентрации акцепторов в полупроводнике, где электроны являются основными носителями тока благодаря одновременному генерированию доноров, увеличивает степень компенсации и амплитуду модуляции зон непрерывных энергий от $\epsilon_1^a(x=0.02) = 127.3$ мэВ до $\epsilon_1^a(x=0.05) = 149.8$ мэВ и $\epsilon_1^a(x=0.10) = 186$ мэВ. Убывающая зависимость $\epsilon_1^a(x)$ при концентрациях $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ ($x > 0.10$) показывает, что количество ионизированных доноров увеличивается быстрее, чем акцепторов, поэтому степень компенсации уменьшается. При значительных концентрациях генерированных донорно-акцепторных пар $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x = 0.15$, при которых волновые функции локализованных состояний ϵ_D^2 перекрываются, происходит металлизация проводимости (отсутствие низкотемпературного активационного участка на зависимости $\ln p(1/T)$, рис. 5).

Интересны также результаты исследований магнитной восприимчивости χ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ (рис. 8б), подтверждающие сделанный вывод об одновременном генерировании дефектов акцепторной и донорной природы. Исследования показали, что образцы $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x > 0.01$, являются парамагнетиками Паули, в которых магнитная восприимчивость χ определяется исключительно электронным газом и пропорциональна плотности состояний на уровне Ферми $g(\epsilon_F)$. Как видно из рис. 8б, зависимость $\chi(x)$ при $x > 0.03$ стремительно меняет наклон, выходит на плато и практически не меняется до $x = 0.15$. То есть, увеличение концентрации акцепторной примеси и возможное увеличение концентрации свободных дырок практически не меняет значений $g(\epsilon_F)$. Такое поведение $\chi(x)$ ($\chi \sim g(\epsilon_F)$) возможно лишь при условии появления в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ носителей тока противоположного знака с концентрацией близкой к дырочной как результат генерирования донорно-акцепторных пар, которое обусловит неизменность плотности состояний на уровне Ферми $g(\epsilon_F)$. Заметим, что полупроводник *n*-ZrNiSn является не парамагнетиком Паули, а слабым диамагнетиком, о чем свидетельствуют отрицательные значения магнитной восприимчивости: $\chi(x=0) = -0.07 \text{ cm}^3/\text{g}$. Поэтому рост зависимости $\chi(x)$ в интервале концентраций 0 – 0.01 мы не можем приписывать увеличению значений $g(\epsilon_F)$.

Таким образом, результаты структурных, электрокинетических, энергетических и магнитных исследований $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ позволяют говорить о сложном механизме одновременного генерирования в кристалле структурных дефектов акцепторного и донорного типа, строить предположения относительно их природы, однако не способны однозначно

доказать существование того или иного механизма генерирования донорно-акцепторных пар. Ниже будет предложен такой механизм.

Уточнение кристаллической и электронной структур $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$

Исходя из того, что приведенные выше результаты исследований $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ не дали ответа относительно механизмов генерирования структурных дефектов разной природы, решим обратную задачу. Известно, что для расчетов энергии электрона в первой зоне Бриллюэна необходимо знать пространственное расположение атомов (или их отсутствие – вакансии) в узлах элементарной ячейки. С другой стороны, наименьшие структурные изменения изменяют локальную симметрию и плотность электронных состояний. В таком случае, адекватность результатов расчетов распределения плотности электронных состояний и результатов экспериментальных исследований энергетических характеристик полупроводникового материала предусматривает адекватность модели его кристаллической структуры пространственному расположению атомов в реальном материале. Именно поэтому результаты расчетов электронной структуры в сопоставлении с результатами, например, электрокинетических или энергетических характеристик, дают возможность получить информацию о реальной структуре кристалла, которая недоступна рентгеновским методам исследования.

Наличие экспериментальных результатов скорости дрейфа уровня Ферми как энергии активации $\varepsilon_1^p(x)$ $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ (рис. 8а, кривая 1) позволяет определить степень компенсации (соотношение доноров и акцепторов), которая задаст скорость движения уровня Ферми ε_F максимально близкой к $\varepsilon_1^p(x)$ (рис. 9).

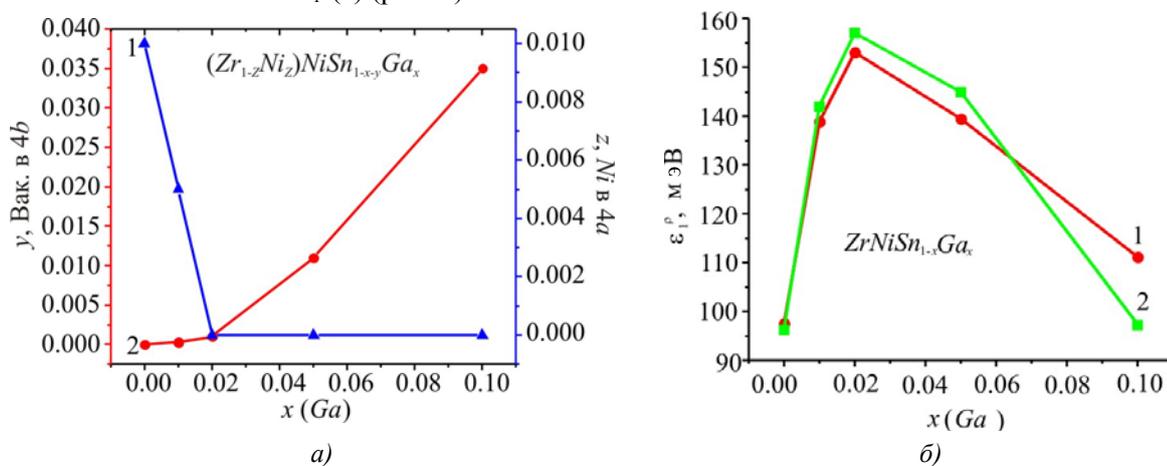


Рис. 9. Динамика изменения концентрации атомов Ni (z) в позиции $4a$ атомов Zr (1) и вакансий (y) в позиции $4b$ атомов Sn (2) (а) и экспериментально полученная (1) и рассчитанная (2) зависимость энергии активации ε_1^p $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ (б).

Расчеты распределения плотности электронных состояний DOS проведены практически для всех вариантов как расположения атомов в узлах элементарной ячейки, так и степени занятости всех позиций собственными и/или чужими атомами, а также наличием в них вакансий. Оказалось, что наиболее приемлемым является вариант расположения атомов в упорядоченной, однако деформированной структуре, в которой состоялись следующие изменения:

а) кристаллическая структура $n\text{-ZrNiSn}$ является неупорядоченной (локальная аморфизация) через частичное занятие, к $\sim 1\%$ ($z \approx 0.01$), атомами Ni позиции $4a$ атомов Zr , что генерирует в полупроводнике структурные дефекты донорной природы (формула полупроводника $(\text{Zr}_{1-z}\text{Ni}_z)\text{NiSn}$);

б) введение атомов Ga упорядочивает структуру и уменьшает число дефектов донорной природы: атомы Ni покидают позицию $4a$ атомов Zr ($z \rightarrow 0$), а формула полупроводника приобретает вид $(Zr_{1-z}Ni_z)Ni Sn_{1-x}Ga_x$;

в) занятие примесными атомами Ga кристаллографической позиции $4b$ атомов Sn генерирует структурные дефекты акцепторной природы;

г) генерирование и увеличение числа вакансий (y) в позиции $4b$ атомов Sn (конечная формула трансформируется в $(Zr_{1-z}Ni_z)Ni Sn_{1-x}Ga_x$).

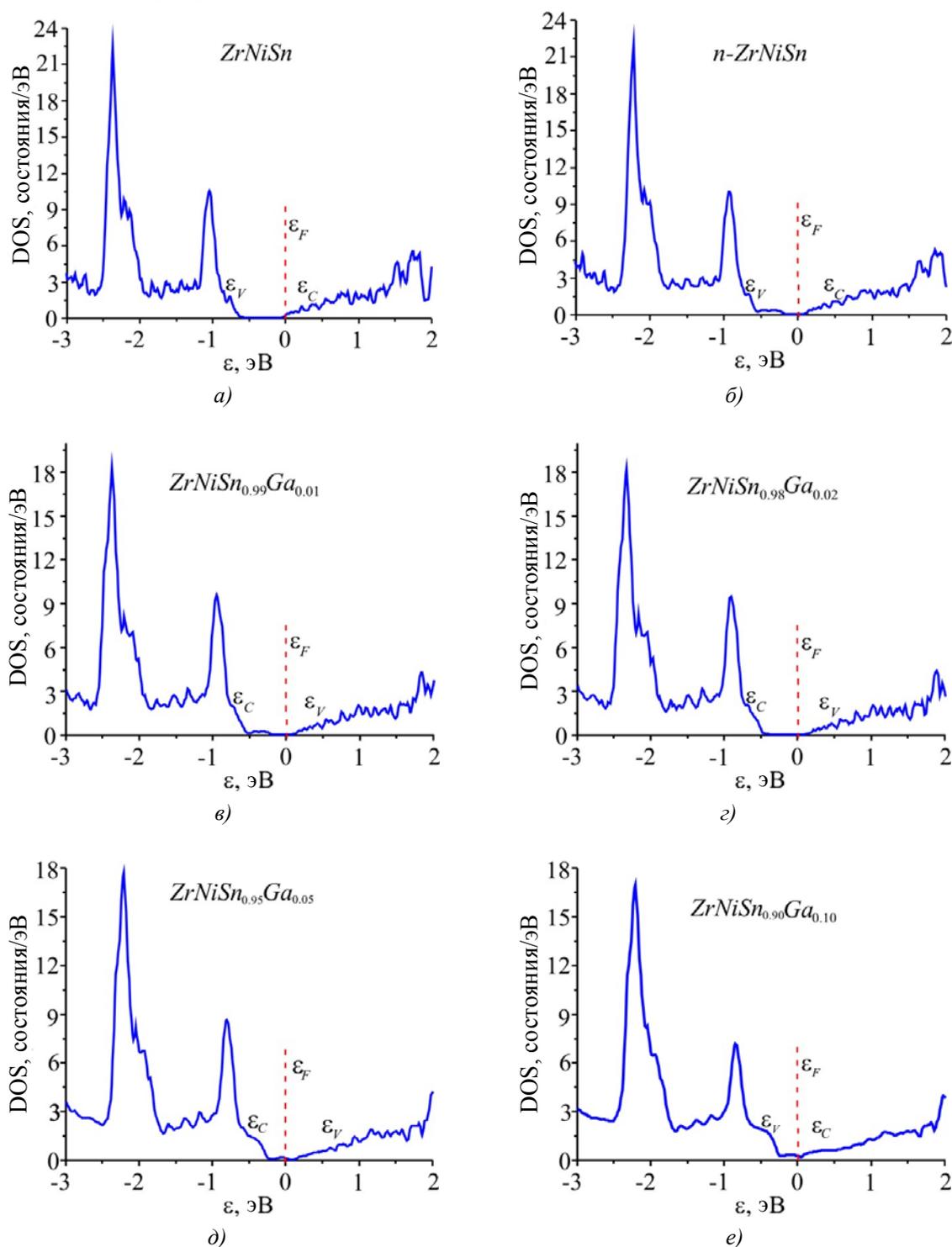


Рис. 10. Расчеты плотности электронных состояний DOS для разных концентраций $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$.

Пункт z), будучи результатом формальных математических расчетов, содержит глубокую физическую сущность, поскольку одновременное генерирование донорно-акцепторных пар обеспечивает принцип электронейтральности в позиции $4b$ и устойчивость структуры термоэлектрического материала.

На рис. 9а показаны результаты расчетов динамики изменения всех структурных дефектов при сильном легировании $n\text{-ZrNiSn}$ акцепторной примесью Ga , что обеспечивает в пределах погрешности вычислений близость рассчитанной скорости движения уровня Ферми ε_F (рис. 9б, кривая 2) и полученной с высокотемпературных участков зависимостей $\ln p(1/T)$ (рис. 9б, кривая 1).

На основе полученных результатов пространственного расположения атомов в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ проведен расчет распределения плотности электронных состояний DOS, которая адекватно отображает степень компенсации полупроводникового материала (рис. 10). В частности, можем видеть отличия в ширине запрещенной зоны и положении уровня Ферми ε_F для упорядоченного варианта структуры $ZrNiSn$ и при наличии «локальной аморфизации» в полупроводнике $n\text{-ZrNiSn}$.

Из рис. 10 также видно, что уровень Ферми ε_F $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ при всех концентрациях акцепторной примеси Ga незначительно меняет свое расположение относительно уровня протекания зоны проводимости, что соответствует отрицательным значениям коэффициента термоЭДС (рис. 5, рис. 6) и согласовывается с результатами электрокинетических характеристик материала.

Выводы

Таким образом, в результате комплексного исследования кристаллической и электронной структур, кинетических и магнитных характеристик термоэлектрического материала $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ установлены механизмы одновременного генерирования структурных дефектов акцепторной и донорной природы (донорно-акцепторные пары), которые меняют степень компенсации и определяют механизмы электропроводности материала. Исследованный полупроводник $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ является перспективным термоэлектрическим материалом, а упорядоченность кристаллической структуры является залогом стабильности и воспроизводимости характеристик.

Работа выполнена в рамках грантов МОН Украины, № 0115U003257 и № 0114U005464.

Литература

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. M. Schwall, B. Balke, Phase Separation as a Key to a Thermoelectric High Efficiency, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15(6), 1868 – 1872 (2013).
3. Ромака В.А., Стадник Ю.В. Интерметалічні напівпровідники: властивості та застосування. Львів, 2011. 488 с.
4. 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 $n\text{-ZrNiSn}$ Intermetallic Semiconductors, *Semiconductors* 40(6), 655 – 661 (2006).
5. V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, D. Fruchart, L.P. Romaka, A.M. Goryn, Yu.K. Gorelenko, T.I. Dominuk Features of Structural, Electron-Transport, and Magnetic Properties of Heavily

- Doped n -ZrNiSn emiconductor: *Fe* Acceptor Impurity, *Semiconductors* **43**(3), 278 – 284 (2009).
6. Ромака В.А., Рогль П., Ромака Л.П., Крайовский В.Я., Стаднык Ю.В., Качаровский Д., Горынь А.М. Особенности структурных, энергетических и кинетических характеристик термоэлектрического материала $TiNiSn_{1-x}Ga_x$. *Термоэлектричество*. 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. 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*. 61. Вып. 2. 1971. С. 816 – 825.
 11. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Полностью компенсированный кристаллический полупроводник как модель аморфного полупроводника. *ЖЭТФ*. 62. Вып. 3. 1972. 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. Schrueter, 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., 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).

Поступила в редакцию 02.09.2016.