

Механизм генерирования донорно-акцепторных пар при сильном легировании n -ZrNiSn акцепторной примесью Ga

© В.А. Ромака^{1,2}, Р.-Ф. Рогл³, Д. Фрушарт⁴, Д. Казорowski⁵

¹ Институт прикладных проблем механики и математики им. Я. Пидстрыгача Национальной академии наук Украины, 79060 Львов, Украина

² Национальный университет „Львовская политехника“, 79013 Львов, Украина

³ Институт физической химии Венского университета, А-1090 Вена, Австрия

⁴ Институт Нееля Национального центра научных исследований, 38042 Гренобль, Франция

⁵ Институт низких температур и структурных исследований им. В. Тшебетовского Польской академии наук, 50-950 Вроцлав, Польша

E-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

(Получена 31 мая 2017 г. Принята к печати 31 мая 2017 г.)

Установлена природа механизма одновременного генерирования донорно-акцепторных пар при сильном легировании интерметаллического полупроводника n -ZrNiSn акцепторной примесью Ga. Найдено такое пространственное расположение атомов в кристаллической решетке $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, когда скорость движения уровня Ферми ε_F , полученная из расчетов распределения плотности электронных состояний, совпадает с экспериментально установленной из зависимостей $\ln\rho(1/T)$. Показано, что при занятии примесным атомом Ga ($4s^24p^1$) позиции $4b$ атомов Sn ($5s^25p^2$) одновременно генерируются как структурные дефекты акцепторной природы, так и донорной в виде вакансий в позиции $4b$. Обсуждение результатов ведется в рамках модели сильно легированного и компенсированного полупроводника Шкловского–Эфроса.

DOI: 10.21883/FTP.2018.03.45614.8573

1. Введение

Термоэлектрические материалы, полученные путем сильного легирования интерметаллических полупроводников n -TiNiSn, n -ZrNiSn и n -HfNiSn акцепторными и(или) донорными примесями [1], показывают высокие значения термоэлектрической добротности Z и обладают высокой эффективностью преобразования тепловой энергии в электрическую. Так, в термоэлектрических материалах $Ti_{1-x-y}Zr_xHf_yNiSn$ ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$) [2] и $Ti_{0.5}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ti_{0.5}NiSn_{0.998}Sb_{0.002}$ [3] значения ZT при температуре $T = 400$ К равны ~ 1.2 , что отвечает лучшим показателям материалов на основе теллуридов, клатратов и скутерудитов. Простота синтеза, отсутствие токсичных или иных вредных для окружающей среды элементов, а также стабильность характеристик в диапазоне 4.2–1000 К делают интерметаллические полупроводники широко исследуемыми в научных центрах.

Широкое внедрение этих материалов тормозят не полностью изученные процессы трансформации кристаллической и электронной структур при оптимизации характеристик путем легирования базового полупроводника, что сопровождается непрогнозируемым генерированием структурных дефектов, влияющих на его электронную структуру. Так, при сильном легировании n -ZrNiSn акцепторными примесями $M = Cr, Mn, Fe, Co$, введенными в полупроводник путем замещения Ni, появляются доноры неизвестной природы [3–6]. Более логичным было генерирование в $ZrNi_{1-x}M_xSn$ только

акцепторов, поскольку число $3d$ -электронов Ni больше, чем в Cr, Mn, Fe и Co. Однако кинетические исследования выявили появление доноров, концентрация которых растет вместе с концентрацией примеси.

В термоэлектрическом материале $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, полученном легированием n -TiNiSn атомами Ga ($4s^24p^1$) путем замещения Sn ($5s^25p^2$), также установлено одновременное генерирование как акцепторов (y Ga меньше p -электронов, чем у Sn), так и доноров, концентрация которых росла с увеличением содержания Ga [7,8].

Как известно, термоэлектрические материалы на основе интерметаллических полупроводников синтезируют путем сплавления шихты исходных компонентов с последующим охлаждением расплава [1], а это, по определению Н. Мотта [9], один из способов получения аморфных твердых тел. Кроме того, оптимизация характеристик материала путем легирования полупроводника дополнительно генерирует дефекты донорной и(или) акцепторной природы, а в запрещенной зоне появляются энергетические состояния, которые и определяют его свойства. Таким образом, по способу получения исследуемые термоэлектрические материалы являются сильно легированными и сильно компенсированными полупроводниками (СЛСКП) [10].

Б. Шкловский и А. Эфрос показали, что наличие в полупроводнике значительного числа заряженных дефектов, расположение которых носит флуктуационный характер, радикально изменяет его электронную структуру и приводит к флуктуации потенциального рельефа

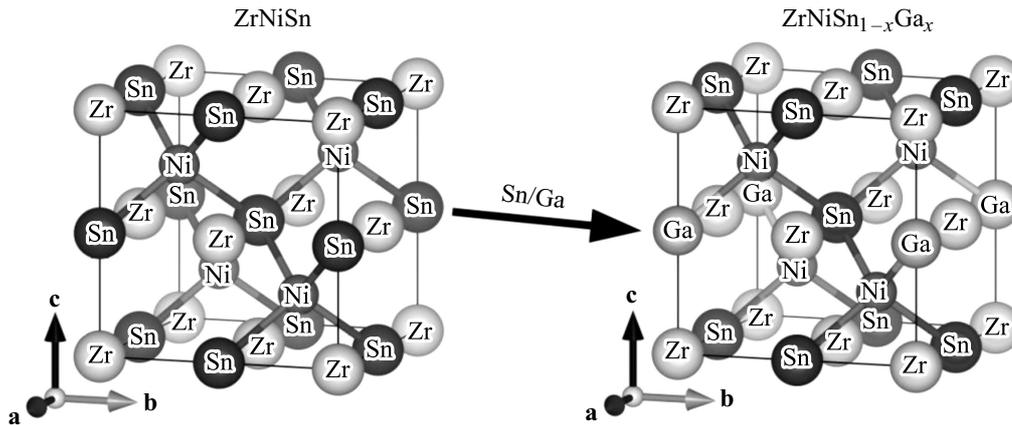


Рис. 1. Модель трансформации кристаллической структуры $ZrNiSn$ в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$.

и модуляции зон непрерывных энергий [11,12]. При низких температурах сильно легированный полупроводник — неупорядоченная система, которая напоминает аморфные системы. Авторы работы [12] предложили схему полностью компенсированного полупроводника как модель аморфного полупроводника, когда электрон движется не в периодическом поле кристалла, а в хаотическом поле дефектов.

Используя подходы из работ [11,12] для анализа неупорядоченных систем, к которым относятся интерметаллические полупроводники [1], далее будет показан механизм одновременного генерирования дефектов акцепторной и донорной природы (донорно-акцепторные пары) в термоэлектрическом материале $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$. Учет механизма при синтезе таких материалов позволит существенно повысить их эффективность в процессе преобразования тепловой энергии в электрическую.

2. Методики исследований

Образцы были синтезированы в лаборатории Института физической химии Венского университета. Методом рентгеноструктурного анализа (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $CuK\alpha_1$ -излучение) получены значения периодов кристаллической решетки $a(x)$, а при помощи программы Fullprof [13] установлены координаты атомов, тепловые параметры, занятость позиций. Химический и фазовый составы контролировались при помощи сканирующего электронного микроскопа Zeiss Supra 55VP. Стандартные отклонения не превышали 1%. Расчет электронной структуры проводился методом функций Грина (KKR) в приближении когерентного потенциала (CPA) и локальной плотности (LDA) [14], а также в рамках теории функционала плотности DFT. Использовали экспериментальные значения постоянной решетки на k -сетке размером $10 \times 10 \times 10$ и тип параметризации обменно-корреляционного потенциала Mогuzzi–Janak–Williams [15]. Ширина энергетического окна равна 16 эВ, а точность расчета положения уровня

Ферми ϵ_F составляла ± 8 мэВ для 1000 значений энергии. Измерялись температурные и концентрационные зависимости удельного сопротивления (ρ), коэффициента термоэдс (α) относительно меди и магнитной восприимчивости (χ) образцов $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ в диапазоне: $T = 80\text{--}400$ К, $N_A^{Ga} \approx 1.9 \cdot 10^{20}$ см^{-3} ($x = 0.01$) $\text{--} 2.9 \cdot 10^{21}$ см^{-3} ($x = 0.15$) и магнитного поля $H \leq 10$ кЭ.

3. Исследование особенностей кристаллической структуры $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$

Микронзондовый анализ атомов на поверхности образцов $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ установил их соответствие исходным составам шихты, а рентгеновские фазовый и структурный анализы показали, что дифрактограммы образцов индексируются в структурном типе MgAgAs (пространственная группа $F\bar{4}3m$) [16] и не содержат следов других фаз (рис. 1).

Термодинамические расчеты в приближении гармонических колебаний в рамках теории функционала плотности DFT показали, что изменение значений свободной энергии $\Delta G(x)$ (потенциал Гельмгольца) проходит через минимум в $x \approx 0.4$ при температуре отжига образцов $T = 1073$ К (рис. 2, а), указывая на предел растворимости Ga, в который попадают исследуемые образцы $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x = 0\text{--}0.15$.

В работе [17] показано, что структура n - $ZrNiSn$ неупорядочена (локальная аморфизация [1]) в результате частичного, до $\sim 1\%$ ($z \approx 0.01$), занятия Ni ($3d^84s^2$) позиции 4a атомов Zr ($4d^25s^2$), что генерирует структурные дефекты донорной природы („априорное легирование“), поскольку у Ni больше d -электронов, а в запрещенной зоне появляются донорные состояния ϵ_F^1 . Формула полупроводника преобразуется в $(Zr_{1-z}Ni_z)NiSn$.

Учитывая меньший атомный радиус Ga ($r_{Ga} = 0.141$ нм) по сравнению с Sn ($r_{Sn} = 0.162$ нм), ожидалось уменьшение значений периода кристал-

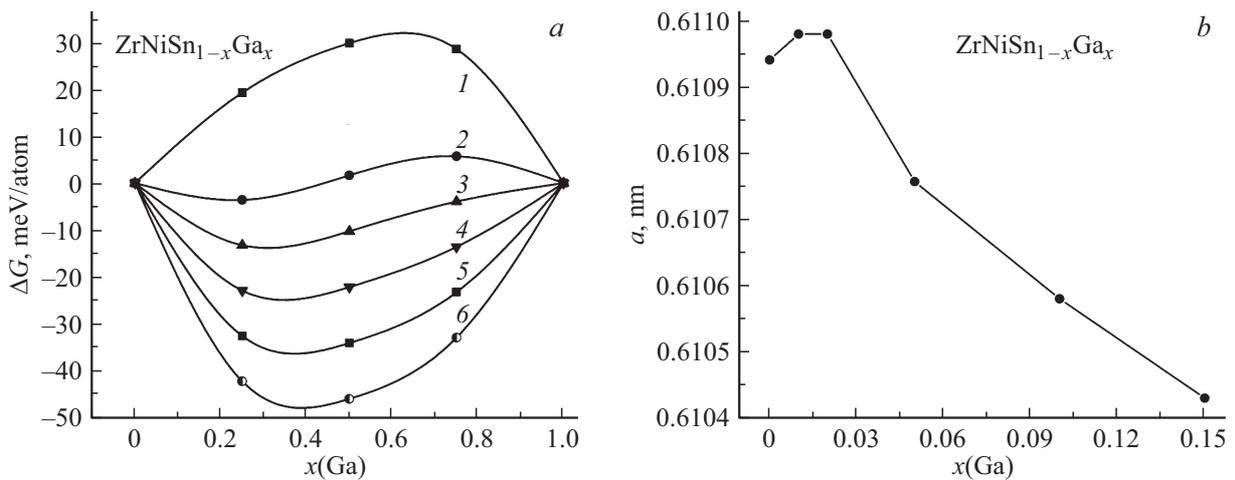


Рис. 2. Изменение значений термодинамического потенциала $\Delta G(x)$ при разных температурах T , К: 1 — 0, 2 — 473, 3 — 673, 4 — 873, 5 — 1073, 6 — 1273 (a) и периода кристаллической решетки $a(x)$ (b) $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$.

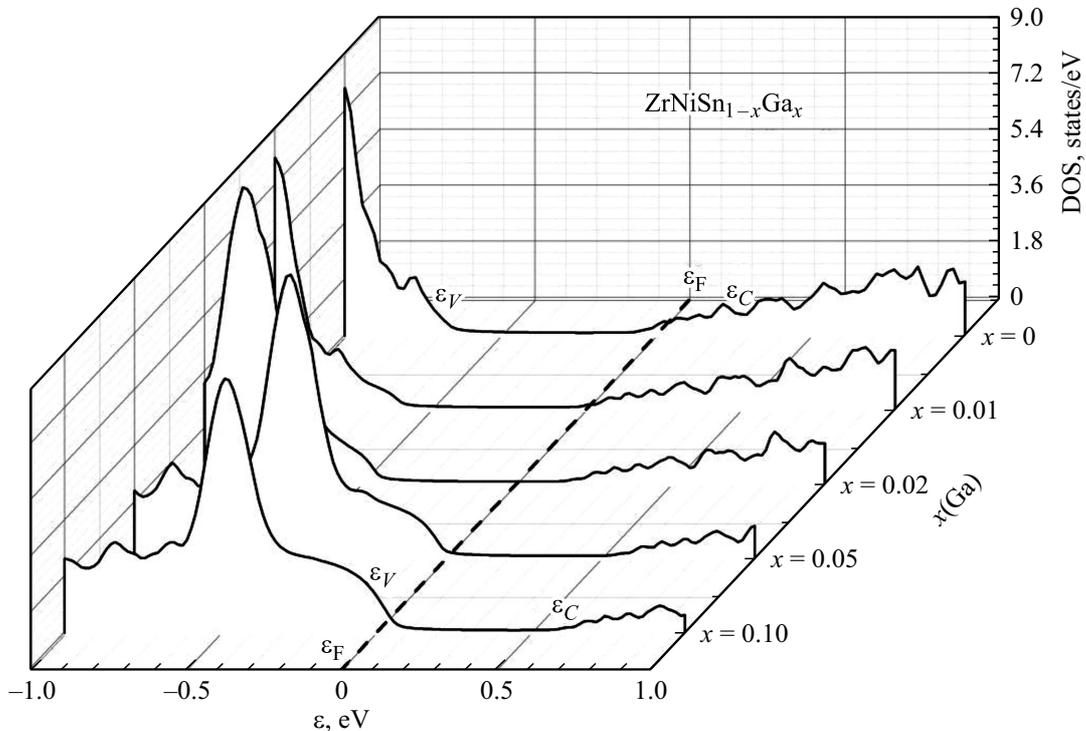


Рис. 3. Расчет распределения плотности электронных состояний DOS $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$.

лической решетки $a(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$. Однако, как видно из рис. 2, b, изменение $a(x)$ носит немонотонный характер, отражая процессы структурных преобразований, влияющих на электронную структуру и свойства полупроводника. Обращаем внимание на характер изменения $a(x)$ на участке концентраций $0 \leq x \leq 0.03$.

Как показали структурные исследования, на участке концентраций примеси Ga $0 \leq x \leq 0.01$ структура $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ упорядочивается („залечиваются“ дефекты) путем вытеснения небольших атомов Ni ($r_{Ni} = 0.124$ нм) с позиции 4a большими атомами Zr

($r_{Zr} = 0.160$ нм), а значения $z \rightarrow 0$. Параллельно происходит замещение в позиции 4b больших атомов Sn на меньшие Ga (рис. 1). Учитывая, что разница атомных радиусов Zr и Ni равна ($r_{Zr} - r_{Ni} = 0.036$ нм, а Sn и Ga ($r_{Sn} - r_{Ga} = 0.021$ нм, изменение $a(x)$ на участке $0 \leq x \leq 0.01$ будет определять процесс вытеснения Ni с позиции 4a большими атомами Zr, что вызывает рост зависимости $a(x)$ (рис. 2, b). После вытеснения атомов Ni с позиции Zr (упорядочение структуры) уменьшение значений $a(x)$ на участке $0.02 \leq x \leq 0.15$ будет определять заполнение позиции Sn (4b) атомами Ga (рис. 2, b).

Изменения в кристаллической структуре $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ при ее упорядочении приведут к перестройке электронной структуры. Так, если в n - $ZrNiSn$ в запрещенной зоне существуют донорные состояния ε_D^1 , образованные в результате вытеснения $\sim 1\%$ атомов Zr атомами Ni [17], то упорядочение структуры (вытеснение Ni с позиции Zr ($4a$)) уменьшит число дефектов донорной природы, а донорные состояния ε_D^1 исчезнут.

Так как Ga имеет на один p -электрон меньше, чем Sn , то замещение Sn на Ga генерирует в позиции $4b$ дефекты акцепторной природы, а в запрещенной зоне появятся акцепторные состояния ε_A . Наличие значительного числа акцепторов и доноров изменит электронную структуру $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ [11,12], что должно проявиться при исследовании кинетических и энергетических характеристик полупроводника.

4. Исследование электронной структуры $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$

Для прогнозирования поведения уровня Ферми ε_F , ширины запрещенной зоны ε_g и кинетических характеристик $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ был проведен расчет плотности электронных состояний (DOS). Принимая во внимание результаты структурных исследований, расчет проводился для упорядоченного варианта структуры $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, т.е. все атомы занимают собственные кристаллографические позиции [16] (рис. 3).

Легирование n - $ZrNiSn$ наименьшей концентрацией Ga увеличивает степень компенсации, а уровень Ферми ε_F (пунктирная линия) дрейфует от уровня протекания зоны проводимости, на расстоянии ~ 97.6 мэВ от которого он находился [1], к середине запрещенной зоны. При больших концентрациях примеси Ga уровень Ферми ε_F пересечет середину запрещенной зоны ($x \approx 0.025$) и будет двигаться к уровню протекания валентной зоны, который пересечет при $x \approx 0.05$: реализуется переход проводимости диэлектрик–металл (переход Андерсона [9]). Изменится тип проводимости и дырки станут основными носителями тока, а дальнейшее легирование акцепторами p - $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ ($x \approx 0.04$) уменьшит степень компенсации полупроводника.

Таким образом, расчет DOS $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ на основе результатов структурных исследований указывает на линейную зависимость скорости дрейфа уровня Ферми ε_F , изменение типа основных носителей и реализацию перехода проводимости диэлектрик–металл. Результаты исследований кинетических характеристик $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ покажут степень адекватности результатов расчета реальным процессам в полупроводнике.

5. Исследование кинетических характеристик $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$

Температурные и концентрационные зависимости удельного сопротивления ρ и коэффициента термо-

эда α $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ приведены на рис. 4, 5. Зависимости $\ln \rho(1/T)$ и $\alpha(1/T)$ (рис. 4) типичны для СЛСКП, а наличие активационных участков указывает на несколько механизмов переноса заряда. Зависимости $\ln \rho(1/T)$ можно представить при помощи известного выражения [10]:

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

где первый высокотемпературный член 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 . Температурные зависимости коэффициента термоэда $\alpha(1/T)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ описывает следующая зависимость [9]:

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

где γ — параметр, зависящий от механизмов рассеивания. С высокотемпературных участков зависимостей $\alpha(1/T)$ вычислены значения энергии активации ε_i^a , которые пропорциональны амплитуде крупномасштабной флуктуации зон непрерывных энергий, а с низкотемпературных — значения энергии активации ε_3^a , пропорциональные амплитуде модуляции мелкомасштабной флуктуации СЛСКП.

Наличие на всех зависимостях $\ln \rho(1/T)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ высокотемпературных активационных участков указывает на расположение уровня Ферми ε_F в запрещенной зоне. Такое поведение зависимостей $\ln \rho(1/T)$ не соответствует результатам расчета DOS (рис. 2): прогнозировалось пересечение уровнем Ферми ε_F уровня протекания валентной зоны при концентрации Ga $x \approx 0.05$ и металлизация проводимости.

Если предположить, что в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, как ожидалось, генерируются только дефекты акцепторной природы, то при концентрации примеси Ga , например, $x = 0.15$ ($N_A^{Ga} \approx 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) уровень Ферми ε_F должен находиться глубоко в валентной зоне. Однако при высоких температурах наблюдаем активацию, что в полупроводнике возможно только при условии одновременного с акцепторами генерирования доноров неизвестного происхождения, которые компенсируют акцепторы, вынудив уровень Ферми ε_F находиться в запрещенной зоне, отражая степень компенсации $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$.

Исследования кристаллической и электронной структур показали, что замещение атомов Sn на Ga приведет к генерированию в позиции $4b$ дефектов акцепторной природы, а в запрещенной зоне — примесных акцепторных состояний ε_A , и дырки станут основными носителями тока. Такое предположение оправданно, так как при концентрации Ga $x > 0.01$ число генерированных акцепторных состояний ε_A уже превышает число доноров с энергией ε_D^1 в n - $ZrNiSn$ (число атомов Ni в позиции Zr ($4a$)).

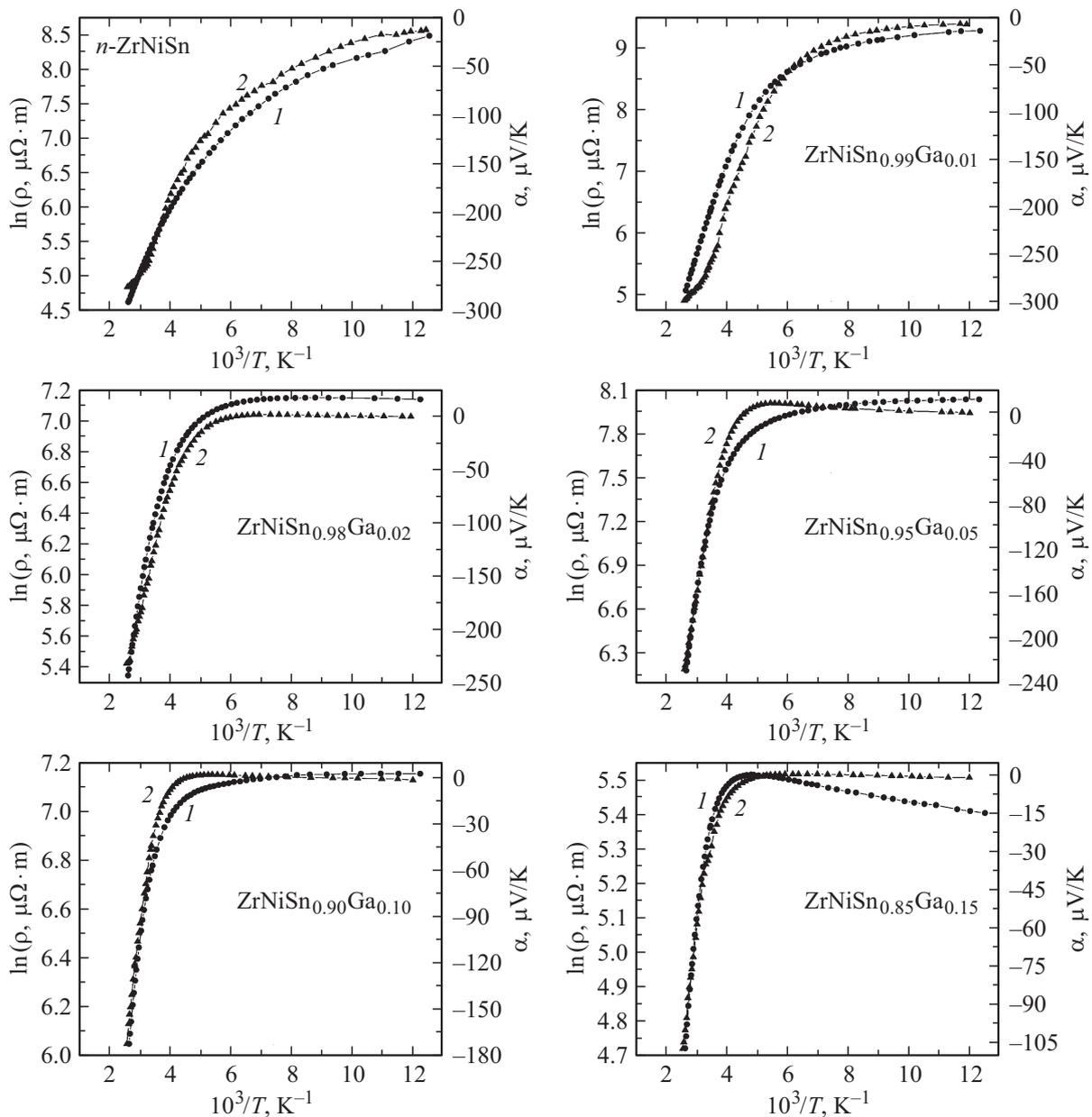


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления $\ln \rho(1/T)$ (1) и коэффициента термоэдс $\alpha(1/T)$ (2) $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$.

С другой стороны, если предположить, что в *n*-ZrNiSn отсутствуют структурные дефекты донорной природы и полупроводник является собственным (отсутствуют донорные состояния ϵ_D^1), то при легировании полупроводника Ga значения удельного сопротивления $\rho(x)$ будут уменьшаться при всех температурах и концентрациях из-за появления и увеличения числа свободных дырок при ионизации акцепторов ϵ_A . Таким образом, знак коэффициента термоэдс будет положительным.

Акцепторная примесь Ga генерирует структурные дефекты акцепторной природы, что следует из зависимостей изменения удельного сопротивления $\rho(x, T)$ и коэффициента термоэдс $\alpha(x, T)$ (рис. 5). Вна-

чале проведем анализ зависимостей $\rho(x)$ и $\alpha(x)$ при температуре 80 К. Так, введение минимальной концентрации Ga увеличивает значения удельного сопротивления от $\rho(x = 0) = 4751.1$ мкОм·м до $\rho(x = 0.01) = 10677.7$ мкОм·м. Так как в образце с $x = 0.01$ число акцепторов одного порядка с числом доноров в *n*-ZrNiSn, он будет сильно легированным и сильно компенсированным.

Рост зависимости $\rho(x)$ на участке концентрации $x = 0-0.01$ вызван двумя процессами:

— 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;

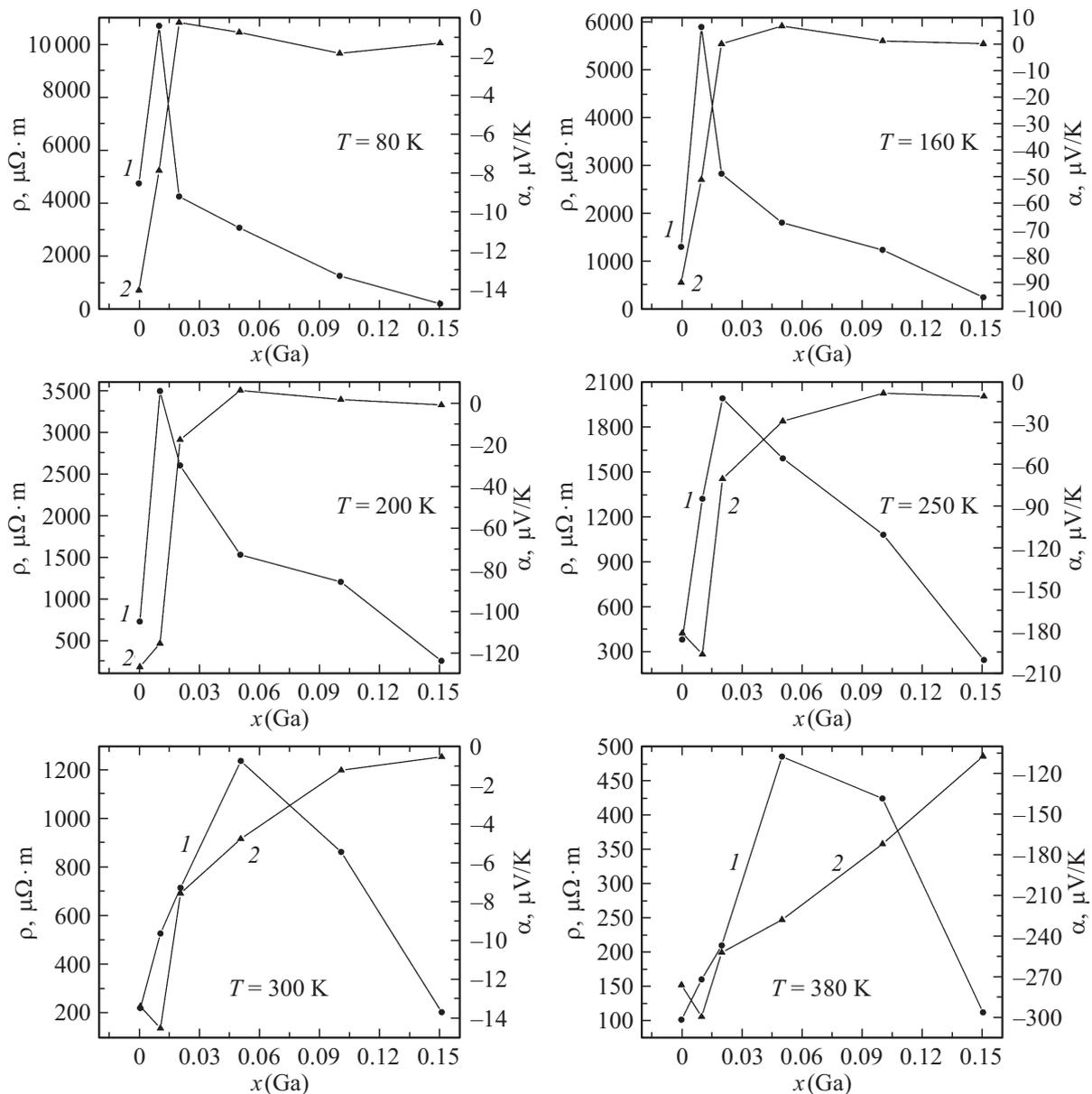


Рис. 5. Изменение значений удельного сопротивления $\rho(x)$ (1) и коэффициента термоэдс $\alpha(x)$ (2) $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ при разных температурах.

— „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 $T = 80 \text{ K}$ значения удельного сопротивления $\rho(x)$ $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ также стремительно уменьшаются от $\rho(x = 0.02) = 4255.89 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$ до $\rho(x = 0.05) = 3079.7 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$ и $\rho(x = 0.10) = 1275.7 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$, указывая на увеличение числа свободных носителей тока. Максимум на зависимости $\rho(x)$ в полупроводнике n -типа при легировании акцепторной примесью Ga отражает уравнивание механизмов токопереноса. Исследуем тип и природу происхождения носителей тока, которые вызывают спад зависимости $\rho(x)$ (рис. 5).

Как следует из рис. 4, 5, при $T = 80 \text{ K}$ знак коэффициента термоэдс $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ отрицательный для всех концентраций примеси (электроны — основные носители тока). И это при том, что концентрация дефектов акцепторной природы в образце, например, $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0.10$), на порядок превышает концентрацию доноров в n - ZrNiSn . Это возможно только при условии такой глубины залегания акцепторных состояний, что температура 80 K является недостаточной для их ионизации (преодоления дыркой энергетического барьера между уровнем протекания валентной зоны и уровнем ε_A).

С ростом температуры ($T > 80 \text{ K}$) зависимость $\rho(x)$ изменяется: при $T = 160 \text{ K}$ и $x \approx 0.06$ появляется сту-

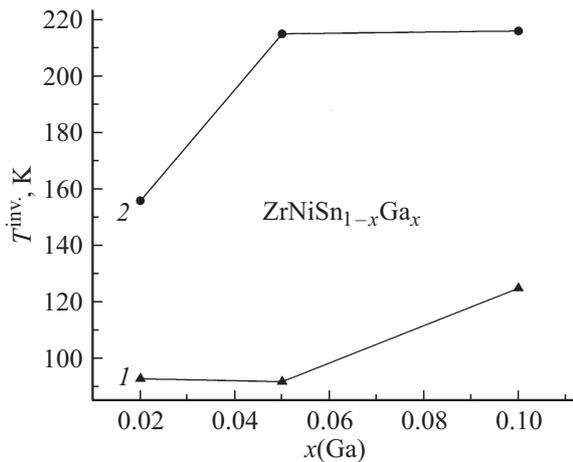


Рис. 6. Изменение значений температуры инверсии T^{inv} знака коэффициента термоэдс $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$: 1 — T_1^{inv} (изменение знака с отрицательного на положительный); 2 — T_2^{inv} (изменение знака с положительного на отрицательный).

пенька, которая перерастает в экстремум ($T = 300$ К) и с ростом температуры ($T = 380$ К) смещается в область больших концентраций, отображая изменения в электронной структуре. При этом пропадает максимум при $x \approx 0.01$.

Таким образом, при небольших концентрациях Ga максимум на зависимости $\rho(x)$ при $x \approx 0.01$ (рис. 5) обусловлен наличием донорных состояний ϵ_D^1 (Ni в позиции Zr). При концентрации Ga, которая близка к концентрации доноров в *n*-ZrNiSn ($x \approx 0.01$), значение $\rho(x)$ максимально, а полупроводник становится сильно компенсированным. Так как значения коэффициента термоэдс при $T = 80$ К отрицательные для всех концентраций примеси, эта температура недостаточна для полной ионизации акцепторов.

При концентрациях примеси $x \approx 0.02$, когда число акцепторов превышает число доноров в *n*-ZrNiSn, при повышении температуры до $T = T_1^{inv}$ коэффици-

ент термоэдс меняет знак с отрицательного на положительный (рис. 6) в результате ионизации акцепторов ϵ_A . Однако при дальнейшем увеличении температуры до $T = T_2^{inv}$ в образцах $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x \approx 0.02$ и $x \approx 0.05, 0.10$, при $T \approx 156$ К и $T \approx 216$ К соответственно знак коэффициента термоэдс опять становится отрицательным (рис. 6). При этом концентрация генерированных акцепторов в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, $x > 0.01$, намного превышает число доноров ϵ_D^1 в *n*-ZrNiSn. Такое поведение коэффициента термоэдс возможно только при условии, что в полупроводнике наряду с акцепторными состояниями генерируются донорные состояния ϵ_D^2 , энергетические уровни которых более глубокие, чем ϵ_D^1 , и для их ионизации нужны большие энергии. Таким образом, в полупроводнике $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ одновременно генерируются донорно-акцепторные пары.

К таким же результатам приводит анализ поведения $\rho(x)$ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ при разных температурах. Так как экстремум $\rho(x)$ отражает уравнивание конкурирующих процессов в электронной структуре полупроводника, то при повышении температуры ликвидация максимума $\rho(x)$ при небольших концентрациях примеси Ga ($x \approx 0.01$) и появление нового экстремума при $x \approx 0.06$ указывают на существование донорных состояний ϵ_D^2 , глубина залегания которых больше, чем ϵ_D^1 . Действительно, при $x \geq 0.02$ и температурах $T < T_2^{inv}$, значения которых недостаточны для ионизации донора ϵ_D^2 , концентрация акцепторов превышает концентрацию доноров и знак коэффициента термоэдс положительный. При больших температурах ($T \geq T_2^{inv}$) начинается ионизация доноров ϵ_D^2 , резко увеличивается число свободных электронов, они становятся основными носителями тока, на что указывают отрицательные значения коэффициента термоэдс.

С другой стороны, чем большее число акцепторов генерируется в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$, тем необходимы большие энергии (большие температуры), чтобы число ионизированных доноров ϵ_D^2 превосходило число акцепторов ϵ_A .

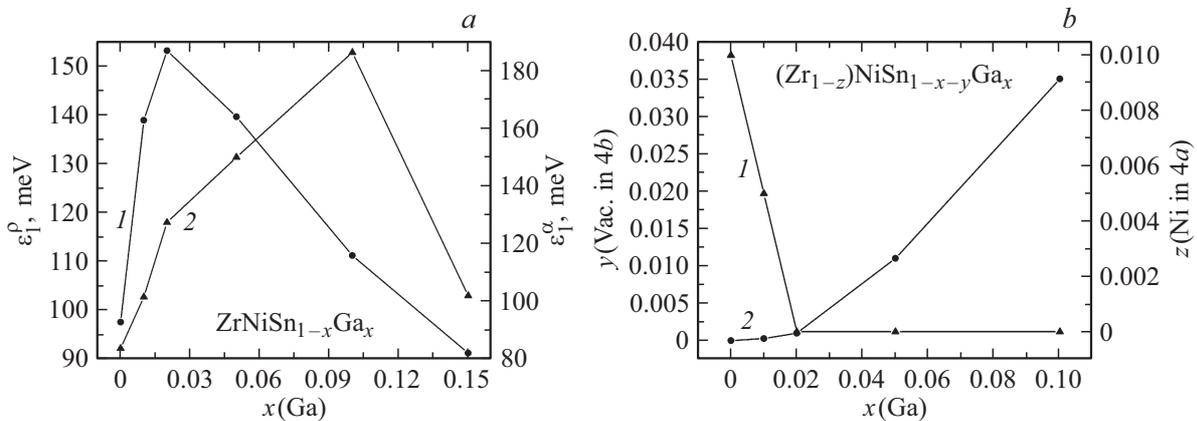


Рис. 7. Изменение значений энергий активации $\epsilon_1^p(x)$ (1) и $\epsilon_1^a(x)$ (2) (a) и динамика изменения концентрации Ni (z) в позиции 4a атомов Zr (1) и вакансий (y) в позиции 4b атомов Sn (2) (b) в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$.

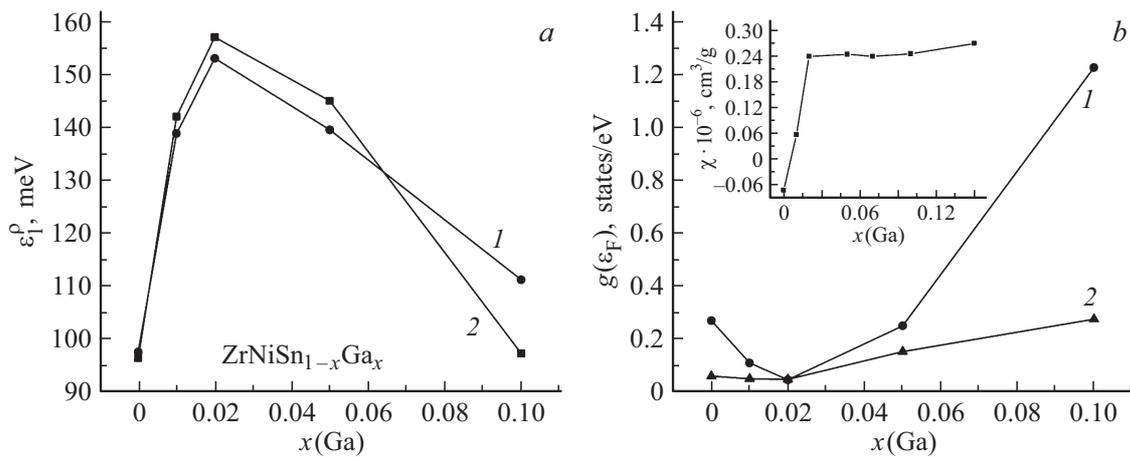


Рис. 8. Изменение значений энергии активации $\varepsilon_1^o(x)$ (a): 1 — эксперимент, 2 — расчет с учетом генерирования донорно-акцепторных пар и плотности электронных состояний на уровне Ферми $g(\varepsilon_F)$ (b) $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$: 1 — с учетом генерирования акцепторов, 2 — с учетом генерирования донорно-акцепторных пар. На вставке b — изменение значений магнитной восприимчивости $\chi(x)$.

Можно предположить, что для обеспечения устойчивости структуры $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ и принципа электронейтральности в позиции 4b атомов Sn одновременно генерируются как структурные дефекты акцепторной природы, так и донорной (вакансии), концентрация которых увеличивается с ростом концентрации примеси Ga. В этом случае формулу полупроводника можем записать как $(\text{Zr}_{1-z}\text{Ni}_z)\text{NiSn}_{1-x-y}\text{Ga}_x$, где y — концентрация вакансий в позиции 4b атомов Sn.

Анализ поведения энергетических характеристик $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, в частности изменение значений энергии активации $\varepsilon_1^o(x)$ и амплитуды модуляции зон непрерывных энергий ε_1^α , также показывает, что в полупроводнике одновременно генерируются акцепторы и доноры (рис. 7, a). Так, в $n\text{-ZrNiSn}$ значение энергии $\varepsilon_1^o(x=0) = 97.6$ мэВ показывает величину энергетической щели, отделяющую уровень Ферми от уровня протекания зоны проводимости. Легирование полупроводника n -типа акцепторной примесью Ga увеличивает степень компенсации, а уровень Ферми „углубляется“ до значений $\varepsilon_1^o(x=0.01) = 138.8$ мэВ и $\varepsilon_1^o(x=0.02) = 153.2$ мэВ. Учитывая, что при высоких температурах знак коэффициента термоэдс отрицательный, следует, что значения $\varepsilon_1^o(x=0.01)$ и $\varepsilon_1^o(x=0.02)$ дают глубину залегания уровня Ферми относительно уровня протекания зоны проводимости. Напомним, что значения энергии активации $\varepsilon_1^o(x)$ вычисляли с высокотемпературных участков зависимостей $\ln\rho(1/T)$ (рис. 4).

Отрицательные значения коэффициента термоэдс и уменьшение значений $\varepsilon_1^o(x)$ при $x > 0.02$ от $\varepsilon_1^o(x=0.05) = 139.5$ мэВ до $\varepsilon_1^o(x=0.10) = 111.2$ мэВ и $\varepsilon_1^o(x=0.15) = 91.3$ мэВ показывают, что уровень Ферми ε_F совершил реверс и движется к уровню протекания зоны проводимости. Это значит, что в $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ появились электроны, а это возможно только при

условии одновременного генерирования доноров ε_D^2 , концентрация которых также увеличивается с ростом концентрации примеси Ga.

С другой стороны, одновременное генерирование в $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ доноров и акцепторов изменяет степень компенсации и значение амплитуды модуляции зон непрерывных энергий [11,12]. На рис. 7, a показано изменение значений энергии активации $\varepsilon_1^\alpha(x)$, которые пропорциональны амплитуде модуляции зон непрерывных энергий [1]. Видно, что в случае $n\text{-ZrNiSn}$ амплитуда модуляции равна $\varepsilon_1^\alpha(x=0) = 83.8$ мэВ. Легирование полупроводника акцепторной примесью Ga ($x=0.01$) резко увеличивает степень компенсации, на что указывает рост значений амплитуды модуляции до $\varepsilon_1^\alpha(x=0.01) = 101.6$ мэВ.

Дальнейшее увеличение концентрации акцепторов благодаря одновременному генерированию доноров увеличивает степень компенсации и амплитуду модуляции от $\varepsilon_1^\alpha(x=0.02) = 127.3$ мэВ до $\varepsilon_1^\alpha(x=0.05) = 149.8$ мэВ и $\varepsilon_1^\alpha(x=0.10) = 186$ мэВ. Спад зависимости $\varepsilon_1^\alpha(x)$ при концентрации $x > 0.10$ может свидетельствовать о том, что число ионизированных доноров увеличивается быстрее, чем число ионизированных акцепторов. При значительных концентрациях генерированных в кристалле донорно-акцепторных пар ($x=0.15$), когда волновые функции локализованных состояний ε_D^2 перекрываются, при низких температурах происходит металлизация проводимости (рис. 4).

Таким образом, результаты структурных, кинетических и энергетических характеристик $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ указывают на сложный механизм одновременного генерирования в кристалле структурных дефектов акцепторной и донорной природы. Однако их недостаточно для идентификации самого механизма генерирования донорно-акцепторных пар.

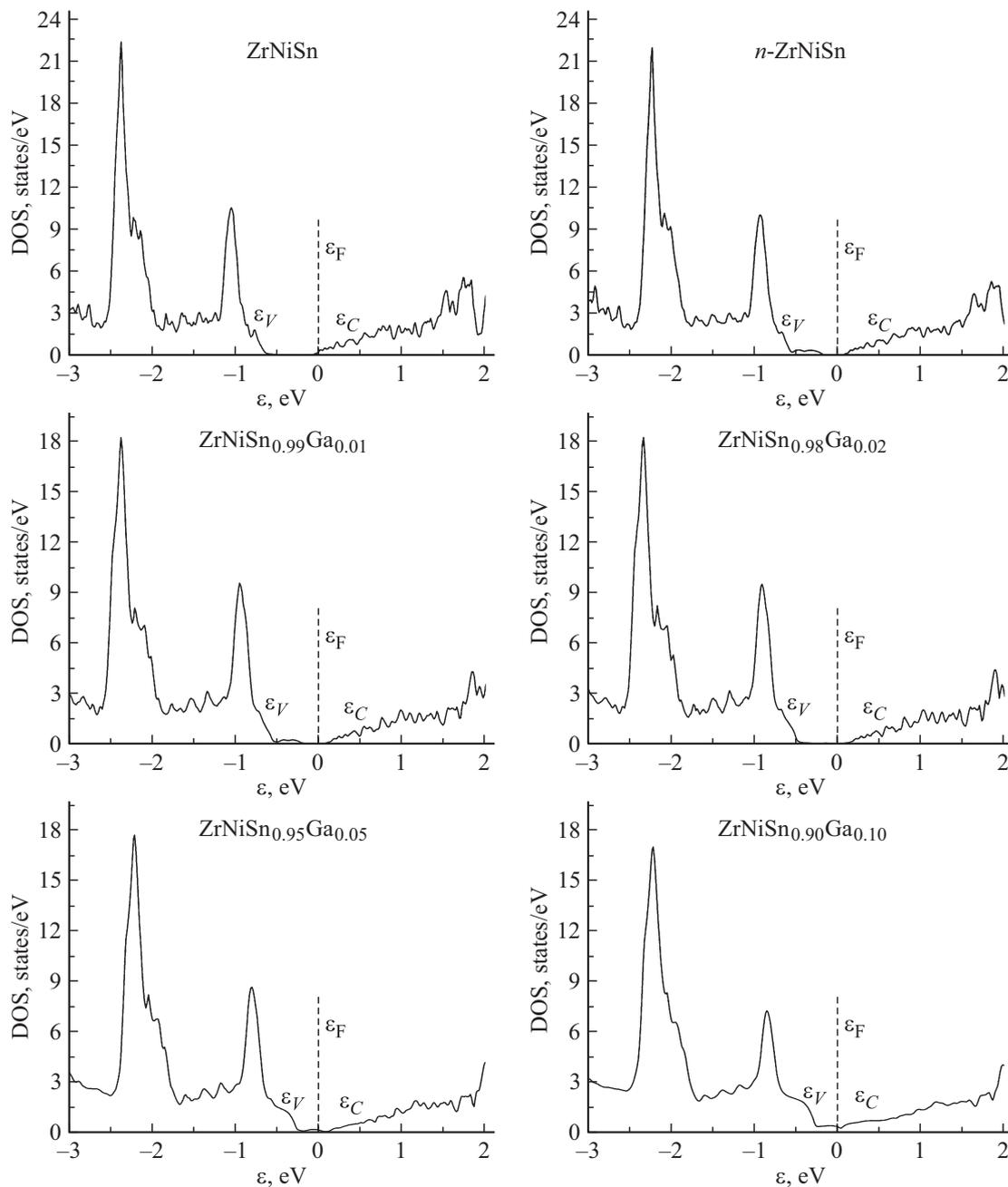


Рис. 9. Расчет изменения плотности электронных состояний DOS $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ с учетом генерирования структурных дефектов акцепторной и донорной природы.

6. Уточнение электронной структуры $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$

Исходя из того, что проведенные исследования не дали информации о механизмах генерирования в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ дефектов различной природы, решим обратную задачу. Известно, что для расчета энергии электрона в первой зоне Бриллюэна необходимо знать расположения атомов (или их отсутствие — вакансии) в узлах кристаллической решетки. С другой стороны, наименьшее изменение структуры кристалла изменяет его

локальную симметрию и плотность электронных состояний. В таком случае адекватность результатов расчета DOS и результатов эксперимента по умолчанию предусматривает, что модель структуры вещества в полной мере отражает пространственное расположение атомов в реальной структуре кристалла, что недоступно при использовании рентгеновских методов исследования.

Обладая экспериментальными результатами скорости дрейфа уровня Ферми ϵ_F $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ (рис. 7, а, кривая 1), искали степень компенсации полупроводника, которая задает скорость движения уровня Ферми, мак-

симально близкую к экспериментальным значениям. Расчеты DOS проведены практически для всех вариантов как расположения атомов в узлах элементарной ячейки, так и степени занятости всех позиций собственными или чужими атомами, а также наличия в них вакансий. Оказалось, что наиболее приемлемым является вариант расположения атомов в упорядоченной, но деформированной структуре, в которой произошли следующие изменения:

а) кристаллическая структура n -ZrNiSn неупорядочена („локальная аморфизация“) из-за частичного занятия, до $\sim 1\%$ ($z \approx 0.01$), атомами Ni позиции $4a$ атомов Zr, что приводит к генерации в полупроводнике дефектов донорной природы (формула $(Zr_{1-z}Ni_z)NiSn$);

б) атомы примеси Ga упорядочивают структуру и уменьшают число дефектов донорной природы: Ni покидает позицию атомов Zr ($4a$) (формула $(Zr_{1-z}Ni_z)NiSn_{1-x}Ga_x$);

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 (формула $(Zr_{1-z}Ni_z)NiSn_{1-x-y}Ga_x$). Физический смысл этого изменения (как результат формальных расчетов) заключается в том, что одновременное генерирование донорно-акцепторных пар обеспечивает принцип электронейтральности и устойчивость структуры термоэлектрического материала.

На рис. 7, *b* показаны результаты расчета динамики изменения всех структурных дефектов при сильном легировании n -ZrNiSn акцепторной примесью Ga, что обеспечивает в пределах ошибки скорость движения уровня Ферми ϵ_F (рис. 8, *a*, кривая 2), близкую к значению, рассчитанному из зависимостей $\ln \rho(1/T)$ (рис. 8, *a*, кривая 1).

На основании данных о пространственном расположении атомов в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ проведен расчет плотности электронных состояний на уровне Ферми $g(\epsilon_F)$ (рис. 8, *b*). На рис. 8, *b* для сравнения приведены результаты расчета $g(\epsilon_F)$ как для случая генерирования в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ структурных дефектов акцепторной природы (кривая 1), так и генерирования донорно-акцепторных пар (кривая 2). Видно, что плотность электронных состояний на уровне Ферми $g(\epsilon_F)$ для случая генерирования в полупроводнике донорно-акцепторных пар изменяется намного медленнее, чем если бы в полупроводнике генерировались только акцепторы. Этот результат совпадает с результатами кинетических исследований $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$.

Расчет плотности электронных состояний DOS (рис. 9) с учетом генерирования структурных дефектов акцепторной и донорной природы показывает отличия в положении уровня Ферми ϵ_F для упорядоченного варианта структуры $ZrNiSn$, при наличии „локальной аморфизации“ в n -ZrNiSn, а также в образцах $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$.

Интересными оказались результаты исследований магнитной восприимчивости χ $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ (см. вставку на рис. 8, *b*), подтверждающие вывод о генерировании донорно-акцепторных пар. Оказалось, что образцы $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ ($x > 0.01$) являются парамагнетиками Паули, магнитная восприимчивость χ которых определяется исключительно электронным газом и пропорциональна плотности состояний на уровне Ферми $g(\epsilon_F)$. При концентрации примеси $x > 0.03$ зависимость $\chi(x)$ резко изменяет наклон, выходит на плато и практически не изменяется до $x = 0.15$. Получается, что увеличение концентрации акцепторной примеси и возможное увеличение концентрации свободных дырок практически не изменяют значений $g(\epsilon_F)$. Такое поведение $\chi(x)$ ($\chi \sim g(\epsilon_F)$) возможно только при условии появления в $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ носителей тока противоположного знака как результат генерирования донорно-акцепторных пар, что и обуславливает неизменность значений $g(\epsilon_F)$. Отметим, что n -ZrNiSn — слабый диамагнетик, на что указывают отрицательные значения магнитной восприимчивости: $\chi(x=0) = -0.07 \text{ см}^3/\text{г}$, а рост зависимости $\chi(x)$ при $x = 0-0.01$ не связан с увеличением плотности состояний на уровне Ферми $g(\epsilon_F)$.

7. Заключение

Таким образом, в результате комплексного исследования кристаллической и электронной структур, кинетических и магнитных характеристик полупроводникового термоэлектрического материала $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ установлен механизм одновременного генерирования в кристаллографической позиции $4b$ атомов Sn структурных дефектов акцепторной и донорной природы (донорно-акцепторные пары), которые изменяют степень компенсации и определяют механизм проводимости полупроводника. Исследуемый материал обладает упорядоченной кристаллической структурой, что обеспечит стабильность его характеристик.

Список литературы

- [1] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стаднык. *Интерметаллические полупроводники: свойства и применения* (Львов, Львовская политехника, 2011).
- [2] M. G urth, G. Rogl, V.V. Romaka, E. Bauer, P. Rogl. *Acta Materialia*, **104**, 210 (2016).
- [3] M. Schwall, B. Balke. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** (6), 1868 (2013).
- [4] D. Fruchart, V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, Yu.K. Gorelenko, M.G. Shelyapina, V.F. Chekurin. *J. Alloys Comp.*, **438**, 8 (2007).
- [5] В.А. Ромака, М.Г. Шеляпина, Ю.К. Гореленко, D. Fruchart, Ю.В. Стаднык, Л.П. Ромака, В.Ф. Чекурин. *ФТП*, **40** (6), 676 (2006).
- [6] В.А. Ромака, Ю.В. Стаднык, D. Fruchart, Л.П. Ромака, А.М. Горынь, Ю.К. Гореленко, Т.И. Доминюк. *ФТП*, **43** (3), 297 (2009).

- [7] В.А. Ромака, Е.К. Нлил, Я.В. Сколоздра, Р. Rogl, Ю.В. Стаднык, Л.П. Ромака, А.М. Горынь. ФТП, **43** (9), 1157 (2009).
- [8] V.A. Romaka, P.-F. Rogl, L.P. Romaka, Yu.V. Stadnyk, V.Ya. Krayovsky, D. Kaczorowski, A.M. Horyn. J. Thermoelectricity, № 3, 24 (2016).
- [9] Н. Мотт, Т. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) [Пер. с англ.: N.F. Mott, E.A. Davis. *Electron processes in non-crystalline materials* (Oxford, Clarendon Press, 1979)].
- [10] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [11] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. ЖЭТФ, **61** (2), 816 (1971).
- [12] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. ЖЭТФ, **62** (3), 1156 (1972).
- [13] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal. Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7, **378-381**, 118 (2001).
- [14] M. Schroter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy. Phys. Rev. B, **52**, 188 (1995).
- [15] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams. *Calculated electronic properties of metals* (N. Y., Pergamon Press, 1978).
- [16] В.В. Ромака, Л.П. Ромака, В.Я. Крайовский, Ю.В. Стаднык. *Станиды редкоземельных и переходных металлов* (Львов, Львовская политехника, 2015).
- [17] V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, V. Krayovsky. Intermetallics, **35**, 45 (2013).

Редактор А.Н. Смирнов

The mechanism of generation of donor-acceptor pairs in heavily doped n -ZrNiSn with Ga acceptor impurity

V.A. Romaka^{1,2}, P.-F. Rogl³, D. Frushart⁴,
D. Kaczorowski⁵

¹ Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics National Academy of Sciences of Ukraine,
79060 Lviv, Ukraine

² National University „Lvivska Politechnika“,
79013 Lviv, Ukraine

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

⁴ Institut Néel, CNRS, BP 166,
38042 Grenoble Cedex 9, France

⁵ Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,
50-950 Wrocław, Poland

Abstract The mechanism of simultaneous generation of donor-acceptor pairs in heavily doped n -ZrNiSn with Ga acceptor impurity is established. The modeled distribution of atoms in the crystal lattice of $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ showed that the speed of movement of Fermi level ε_F , obtained from the band structure calculations is in agreement with experimental extracted from $\ln \rho(1/T)$ dependencies. It is shown that with substitution of Sn ($5s^25p^2$) with Ga ($4s^24p^1$) atoms in $4b$ crystallographic site both acceptor and donor (vacancies in $4b$ site) defects are generated. The results are discussed within the Shklovskiy–Efros model of heavily doped and compensated semiconductor.