

# Особенности интерметаллического полупроводника $n$ -ZrNiSn, сильно легированного атомами редкоземельных металлов

© В.А. Ромака<sup>+,\*†</sup>, D. Fruchart<sup>‡</sup>, Е.К. Hlil<sup>‡</sup>, Р.Е. Гладышевский<sup>\*</sup>, D. Gignoux<sup>‡</sup>,  
В.В. Ромака<sup>\*</sup>, Б.С. Кужель<sup>\*</sup>, Р.В. Крайовский<sup>\*</sup>

<sup>+</sup> Институт прикладных проблем механики и математики им. Я. Пидстрыгача  
Национальной академии наук Украины,  
79060 Львов, Украина

<sup>\*</sup> Национальный университет „Львовская политехника“,  
79013 Львов, Украина

<sup>‡</sup> Институт Нееля Национального центра научных исследований,  
38042 Гренобль, Франция

<sup>\*</sup> Львовский Национальный университет им. И. Франко,  
79005 Львов, Украина

(Получена 16 июня 2009 г. Принята к печати 30 июня 2009 г.)

Исследованы кристаллическая структура, распределение электронной плотности, энергетические, кинетические и магнитные характеристики интерметаллического полупроводника  $n$ -ZrNiSn, сильно легированного атомами редкоземельных металлов (R) в диапазонах температур 1.5–400 К, концентраций редкоземельного металла  $9.5 \cdot 10^{19} - 9.5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , магнитных полей  $H \leq 15 \text{ Тл}$ . Определены области существования твердых растворов  $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$ , сформулированы критерии растворимости атомов редкоземельных металлов в ZrNiSn и перехода диэлектрик–металл, определена природа „априорного легирования“ ZrNiSn донорами как результат перераспределения атомов Zr и Ni в кристаллографических позициях Zr. Установлена корреляция между концентрацией примеси R, амплитудой модуляции зон непрерывных энергий, а также степенью заполнения носителями тока потенциальных ям мелкомасштабных флуктуаций. Обсуждение результатов ведется в рамках модели сильно легированного и компенсированного полупроводника Шкловского–Эфроса.

## 1. Введение

Интерметаллические полупроводники MNiSn ( $M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ),  $p$ -TiCoSb и RNiSb ( $R$  — редкоземельный металл) входят в круг термоэлектрических материалов, которые интенсивно исследуются на предмет их использования в процессе преобразования тепловой энергии в электрическую, что позволяет сделать этот процесс экономически оправданным [1]. Оптимизация параметров таких полупроводников осуществляется путем их легирования донорными и (или) акцепторными примесями.

Предыдущие исследования показали, что процесс легирования зависит от множества факторов, в частности от природы примеси, особенностей кристаллической структуры полупроводника, режимов гомогенизирующего отжига (температуры, длительности, условий охлаждения) и т.д. Авторы работы [2], исследуя влияние условий отжига на структурные и кинетические характеристики ZrNiSn, предположили, что атомы Zr и Sn частично замещают друг друга, генерируя в равных количествах дефекты донорной и акцепторной природы. Однако в рамках этой „компенсационной“ модели трудно объяснить, например, природу „априорного легирования“ ZrNiSn „донорными примесями“, что проявляется отрицательным знаком коэффициента термоэдс и постоянной Холла [3]. Исследование структуры ZrNiSn методом комбинированного рентгеновского излучения в работе [4] позволило авторам

предложить модель, в которой позиции атомов Zr заняты на 90.0% атомами Zr, а позиции атомов Ni — на 91.6% атомами Ni [5]; реализуется ситуация так называемой локальной аморфизации [6]. В этом случае атомы примеси могут занимать разные вакантные кристаллографические позиции, генерируя дефекты акцепторной, донорной или нейтральной природы, а также происходит деформация решетки, которая распадается при определенных концентрациях примеси  $x = x_{\text{lim}}$  (предел существования твердого раствора, например,  $\text{Zn}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$ ). Однако модельные представления, касающиеся структуры  $n$ -ZrNiSn [5], сегодня являются дискуссионными.

В работе [7] предпринята попытка получить информацию о кристаллической структуре ZrNiSn из результатов расчета зонной структуры при различных комбинациях расположения атомов в узлах решетки. Авторы [7] ошибочно приняли экспериментально определенное значение энергии активации с уровня Ферми ( $\epsilon_F$ ) на уровень протекания зоны проводимости [3] за ширину запрещенной зоны сильно легированного полупроводника (СЛП) ZrNiSn, что понизило ценность работы с точки зрения абсолютных вычислений. Однако эти исследования показали неупорядоченность структуры ZrNiSn и наличие существенных деформаций решетки.

Присутствие значительных концентраций дефектов в исходном полупроводнике  $n$ -ZrNiSn и генерация дефектов в сравнимых (и больших) концентрациях при его легировании, например, атомами редкоземельных ме-

<sup>†</sup> E-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

**Таблица 1.** Распределение и параметры теплового колебания атомов в структуре ZrNiSn, определенные методами порошка ( $a = 0.610941(3)$  нм,  $R_{Br} = 5.04\%$ ) и монокристалла ( $a = 0.61023(3)$  нм,  $R_F = 4.10\%$ )

Атомы	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{iso}, 10^{-2} \text{ нм}^2$	$B_{eq}, 10^{-2} \text{ нм}^2$
					поликристалл	монокристалл
*Zr	4b	0	0	0	0.23(2)	0.22(4)
Ni	4c	1/4	1/4	1/4	0.42(2)	0.23(6)
Sn	4a	1/2	1/2	1/2	0.27(1)	0.12(2)
Занятость позиций атомов					*Zr = 0.90(3)Zr + 0.10(3)Ni	*Zr = 0.91(5)Zr + 0.09(5)Ni

*Примечание.* ПСТ — правильная система точек;  $B_{iso}$  и  $B_{eq}$  — параметры атомного замещения в изотропном приближении при использовании методов порошка и монокристалла соответственно; \*Zr — кристаллографические позиции атомов Zr, занятые статистической смесью атомов Zr и Ni.

таллов, делает исследуемые объекты сильно легированными и сильно компенсированными полупроводниками (СЛСКП) [8]. В таком случае в  $Zn_{1-x}R_xNiSn$  должна наблюдаться корреляция между степенью компенсации полупроводника и амплитудой модуляции зон непрерывных энергий, что является главным выводом модели СЛСКП Шкловского–Эфроса [9,10].

Предлагаемая работа в основном дает ответы на перечисленные проблемные вопросы. В процессе анализа результатов как предыдущих исследований  $n$ -ZrNiSn, в том числе при сильном легировании атомами Dy, Y и Sc [5,11,12], так и новых, представленных в этой работе, нам удалось выявить взаимосвязанные закономерности в изменении фундаментальных параметров полупроводника, детальный анализ которых будет предметом дальнейших исследований. В предлагаемой работе мы покажем, что „априорное легирование“ ZrNiSn донорами вызвано перераспределением атомов Zr и Ni в кристаллографической позиции Zr. Мы сформулируем и обоснуем критерий растворимости атомов редкоземельных металлов в структуре ZrNiSn — определим предел существования полупроводникового твердого раствора  $Zn_{1-x}R_xNi$ , а также покажем обнаруженную взаимосвязь структурных изменений СЛСКП и перехода диэлектрик–металл (перехода Андерсона).

В статье приведены новые результаты исследований кристаллической структуры, распределения плотности электронных состояний (DOS), электрокинетические, магнитные и энергетические характеристики полупроводника  $n$ -ZrNiSn, нелегированного а также при легировании атомами редкоземельных металлов R. Измерялись температурные, концентрационные и полевые зависимости удельного сопротивления ( $\rho$ ), коэффициента термоэдс ( $\alpha$ ), магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) в интервалах температур  $T = 1.5$ –400 К, концентраций редкоземельного элемента  $N_A^R \approx 9.5 \cdot 10^{19}$ – $9.5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.005$ –0.5), магнитных полей  $H < 15$  Тл. Методики получения образцов, исследования структурных, электрокинетических и магнитных характеристик, расчета DOS в рамках самосогласованного метода KKR–CPA–LDA приведены в [6].

## 2. Исследование кристаллической структуры $Zn_{1-x}R_xNiSn$

Главной идеей данного исследования было максимально точно определить кристаллическую структуру нелегированного полупроводника ZrNiSn и на этой основе изучать процесс ее трансформации при замещении кристаллографических позиций Zr атомами редкоземельных металлов. Для прецизионного уточнения параметра элементарной ячейки и установления кристаллографических параметров — координат атомов, тепловых параметров, занятости кристаллографических позиций — использовались массивы данных, полученные методами как порошковой дифрактометрии (дифрактомер HZG-4a,  $CuK_\alpha$ -излучение) с шаговой регистрацией интенсивности отражений, так и дифрактометрии монокристалла (дифрактометр Enraf-Nonius CAD-4,  $MoK_\alpha$ -излучение). Все расчеты, связанные с расшифровкой и уточнением кристаллической структуры, проведены с использованием пакета программ CSD [13]. Фазовый и химический составы образцов контролировались при помощи сканирующей электронной микроскопии и микрозондового анализа (сканирующий электронный микроскоп JEOL-840A); результаты показывают, что ZrNiSn содержит 28.6(8)% Zr, 35.8(6)% Ni и 35.6(4)% Sn. Рентгеновские фазовый и структурный анализы также показали, что исследуемые образцы  $Zn_{1-x}R_xNiSn$  являются однофазными, брэгговский фактор несоответствия  $R_{Br}$  модели кристаллической структуры экспериментальным результатам исследования рентгеновских отражений не превышает 7%, а для случая, например,  $Zr_{0.92}Y_{0.08}NiSn$   $R_{Br} = 2.2\%$  [11].

В табл. 1 приведены результаты уточнения кристаллической структуры ZrNiSn методами порошка и монокристалла. Одновременно уточнялись изотропные (метод порошка) и эквивалентные (метод монокристалла) параметры атомного замещения и занятость позиции 4b статистической смесью атомов Zr и Ni. Результаты этих исследований показали, что наименьшие значения фактора несоответствия модели данным дифрактометрии ( $R$ -фактора) получены для модели кристаллической структуры ZrNiSn, в которой позиции атомов Zr частич-

но заняты атомами Ni. Данный вывод согласуется с результатами микронзондового анализа для поликристаллических и монокристаллических образцов, полученными как для разных граней монокристалла, так и для зерен поликристаллических образцов, который показал повышенную концентрацию атомов Ni (до 2%) и недостаток атомов Zr (до 5%). Более детальное уточнение структуры ZrNiSn с фиксацией изотропных/эквивалентных параметров атомного замещения и состава статистической смеси в позиции 4b при различных соотношениях атомов Zr и Ni (с шагом 0.002) показало, что наименьшие значения R-фактора достигаются при соотношении  $[Zr]/[Ni] \approx 0.99/0.01$ . В то же время для случая модели упорядоченной структуры ZrNiSn с 100%-м заполнением атомами своих позиций R-фактор для методов порошка и монокристалла имеет несколько большую величину и составляет соответственно  $R_{Br} = 5.24\%$  и  $R_F = 4.16\%$ .

Кроме того, нами осуществлен расчет модели кристаллической структуры ZrNiSn для случаев возможного частичного заполнения (до 5%) позиций атомов Zr атомами Sn. Однако, несмотря на близость атомных радиусов Zr ( $r_{Zr} = 0.1602$  нм) и Sn ( $r_{Sn} = 0.1623$  нм), что должно бы способствовать такому замещению, результат уточнения структуры оказался отрицательным. Очевидно, что „размерный фактор“ в данном случае не является определяющим. Необходимо отметить, что именно соответствие результатов рентгеноструктурных и микронзондовых исследований ZrNiSn служило одним из обстоятельств при выборе модели его кристаллической структуры.

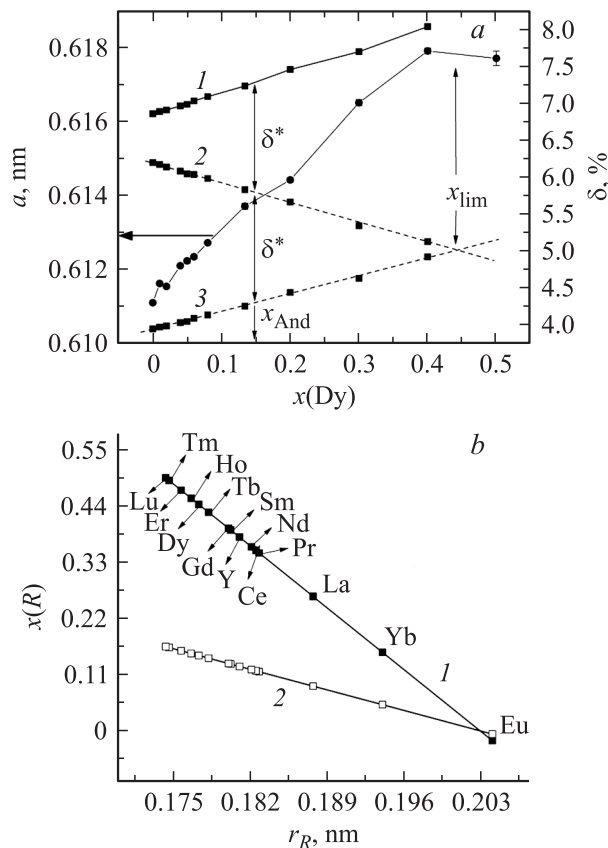
Другим обстоятельством было соответствие модели кристаллической структуры результатам кинетических и гальваномангнитных исследований ZrNiSn, указывающих на электронный тип его проводимости. Если учесть, что атомы Ni ( $3d^8 4s^2$ ) и Sn ( $4d^{10} 5s^2 5p^2$ ) являются донорами в отношении атомов Zr ( $4d^2 5s^2$ ), то в случае частичного занятия атомами Ni или Sn позиций атомов Zr в кристалле будут генерироваться дефекты донорной природы, концентрация которых будет соответствовать концентрации занятых атомами Ni или Sn „чужих“ позиций. В то же время структурные исследования показали, что вариант занятия атомами Sn позиций атомов Zr маловероятен, поэтому природа „априорного легирования“ ZrNiSn „донорными примесями“ состоит в перераспределении атомов Zr и Ni ( $\sim 1\%$ ) в позиции Zr.

Рентгеноструктурные исследования также показали, что легирование  $n$ -ZrNiSn атомами редкоземельных металлов сопровождается упорядочением кристаллической структуры, „залечиванием“ структурных дефектов [11] и 100%-м заполнением правильных систем точек атомов Zr (R) и Ni. Для всех исследованных твердых растворов  $Zr_{1-x}R_xNiSn$  значения параметра элементарной ячейки монотонно увеличиваются в определенном концентрационном диапазоне. На рис. 1, а в качестве примера приведены данные для  $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$ . При концентрациях атомов Dy, соответствующих  $x = x_{lim} \geq 0.40$ , зависимость  $a(x)$  отклоняется от линейной, а исследуе-

мые образцы становятся многофазными; состав твердого раствора  $Zr_{0.6}Dy_{0.4}NiSn$  фиксирует предел его существования. Оказалось, что в  $Zr_{1-x}R_xNiSn$  для каждого R предельные концентрации  $x = x_{lim}$  являются строго индивидуальными. Кроме того, обращаем внимание на наличие двух линейных участков на зависимости  $a(x)$ :  $0 \leq x \leq 0.01$  и  $x \geq 0.01$ . Такая, на первый взгляд, незначительная деталь в поведении  $a(x)$  оказывается характерной для всех  $Zr_{1-x}R_xNiSn$  и, по нашему мнению, это есть проявление одной из особенностей предложенной модели кристаллической структуры ZrNiSn.

Действительно, если в исходной структуре ZrNiSn позиции атомов Zr частично заняты атомами меньшего размера, Ni, то при легировании полупроводника атомами редкоземельных металлов на участке концентраций  $0 \leq x \leq 0.01$  происходит вытеснение атомов меньшего размера (атомный радиус  $r_{Ni} = 0.124$  нм) атомами R, например, Dy (атомный радиус  $r_{Dy} = 0.177$  нм). При концентрациях примеси  $x \geq 0.01$ , когда все атомы Ni будут вытеснены с позиций атомов Zr ( $r_{Zr} = 0.1602$  нм), происходит замещение атомов Zr соизмеримыми по атомному радиусу  $r_R$  атомами R. В таком случае амплитуда изменения параметра элементарной ячейки  $Zr_{1-x}R_xNiSn$  на участках  $0 \leq x \leq 0.01$  и  $x \geq 0.01$  будет различной; в первом случае это изменение будет более значительным, на что указывает больший угол наклона зависимости  $a(x)$ , что возможно лишь при частичной занятости позиций атомов Zr атомами меньшего размера Ni в нелегированном ZrNiSn.

Расчет кристаллической структуры также показал, что во всех твердых растворах  $Zr_{1-x}R_xNiSn$  межатомные расстояния Ni–Zr(R), Sn–Ni и Sn–Zr(R) являются меньшими, чем сумма атомных радиусов, что указывает на наличие ковалентной составляющей в химических связях и косвенно объясняет их полупроводниковые свойства. На рис. 1, а в качестве примера приведены результаты легирования ZrNiSn атомами Dy. Нам удалось установить, что в структуре  $Zr_{1-x}R_xNiSn$  значения относительных сокращений ( $\delta$ ) между атомами Ni–Zr(R) и Sn–Zr(R) увеличиваются, а между атомами Sn–Ni уменьшаются, что приводит к деформациям элементарной ячейки: в направлении Zr(R)–Ni и Sn–Zr(R) действует деформация сжатия, а в направлении Sn–Ni — деформация растяжения. Обращаем внимание на следующий факт. Уменьшение значений  $\delta(x)$  вдоль направления Sn–Ni означает ослабление ковалентной составляющей между атомами Sn–Ni, что непременно должно было привести к увеличению делокализованных (не участвующих в образовании ковалентной связи) электронов при введении в полупроводник акцепторной примеси. Однако этот эффект компенсируется увеличением степени локализации электронов (участвующих в образовании таких связей) между атомами Sn–Zr(R) и Ni–Zr(R). Необходимо отметить, что определяющая роль в „регулировании“ ковалентных (полупроводниковых) характеристик  $Zr_{1-x}R_xNiSn$  принадлежит подрешетке олова.



**Рис. 1.** *a* — изменение в кристаллической структуре  $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$  значений параметра элементарной ячейки  $a(x)$ , относительного сокращения межатомных расстояний  $\delta(x)$  Zr(Dy)–Ni (1), Ni–Sn (2), Zr(Dy)–Sn (3). *b* — зависимости протяженности области растворимости атомов редкоземельных металлов в  $n$ -ZrNiSn (1) и точки перехода диэлектрик–металл (2) от значений атомных радиусов редкоземельных примесей  $r_R$ .

На рис. 1, *a* также показан результат аппроксимации (штриховая линия) относительных сокращений до значений  $x = 0.5$ . Оказалось, что точка пересечения разнонаправленных деформаций ( $x_{\text{lim}}$ ) вдоль направлений Zr(R)–Ni и Sn–Ni удивительным образом совпадает с концентрацией атомов R, начиная с которой перестает работать правило Вегарта (зависимость  $a(x)$  выходит на плато); исследуемые образцы становятся многофазными, а такая концентрация атомов R носит название предела существования твердого раствора. Нам также удалось установить, что протяженность области растворимости редкоземельных металлов в структуре ZrNiSn линейно зависит от их атомных радиусов и может служить критерием растворимости (рис. 1, *b*).

При сопоставлении результатов структурных исследований  $Zr_{1-x}R_xNiSn$  с электрокинетическими (см. далее) было установлено, что переход диэлектрик–металл для каждого R происходит при определенной концентрации примеси  $x = x_{\text{And}}$ . С другой стороны, структурные исследования показали, что при концентрации  $x = x_{\text{And}}$

разница деформаций ( $\delta^*$ ) вдоль направлений Zr(R)–Ni и Ni–Sn равна разнице деформаций вдоль направлений Zr(R)–Sn и Ni–Sn. Оказалось, что точка равенства значений деформаций в  $Zr_{1-x}R_xNiSn$   $x = x_{\text{And}}$  линейно зависит от атомных радиусов редкоземельных металлов и может служить критерием перехода Андерсона в таких полупроводниках (рис. 1, *b*). Объяснение физической природы обнаруженной закономерности требует дополнительных исследований.

Таким образом, из изложенного выше можем заключить, что кристаллическая структура  $n$ -ZrNiSn является неупорядоченной, кристаллографические позиции атомов Zr на  $\sim 1\%$  заняты атомами Ni, что объясняет донорную природу его дефектов. Легирование  $n$ -ZrNiSn атомами редкоземельных металлов упорядочивает кристаллическую структуру, атомы R занимают только кристаллографические позиции атомов Zr, генерируя дефекты акцепторной природы, что позволяет прогнозировать концентрацию и тип заряженных центров в  $Zr_{1-x}R_xNiSn$ .

### 3. Расчет распределения электронной плотности в $Zr_{1-x}R_xNiSn$

Для прогнозирования поведения уровня Ферми, кинетических характеристик при легировании  $n$ -ZrNiSn примесями редкоземельных металлов осуществлен расчет распределения электронной плотности. Для начала, опираясь на новые результаты структурных исследований ZrNiSn, ставили задачу определить его электронную структуру, и на этой основе изучать процессы ее трансформации при легировании, в частности атомами R. Расчет DOS был проведен для различных вариантов (рис. 2): нелегированного ZrNiSn, в котором все кристаллографические позиции заняты в соответствии со структурным типом MgAgAs (упорядоченный вариант); с учетом результатов структурных исследований ZrNiSn, предусматривающих замещение 1% позиций атомов Zr атомами Ni и гипотетический вариант с 10% таких замещений; частичного замещения (до 5%) кристаллографических позиций атомов Zr атомами Sn. Кроме того, была рассчитана DOS для случаев 10%- и 100%-го замещения позиций атомов Zr атомами R, а на рис. 2 в качестве примера приведены результаты для  $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$ .

Результаты расчета DOS для упорядоченного варианта совпадают с результатами ранее проведенных исследований (см. в частности [14]) и показывает, что ZrNiSn — узкощелевой полупроводник, в котором уровень Ферми  $\epsilon_F$  фиксирован вблизи дна зоны проводимости. Электронная плотность выше  $\epsilon_F$  определяется главным образом  $d$ -состояниями Zr, валентная зона —  $d$ -состояниями Ni, которые перекрываются с  $d$ -состояниями Zr и  $p$ -состояниями Sn, а ширина запрещенной зоны составляет  $\epsilon_g \approx 514$  мэВ. Учет замещения атомами Ni 1% позиций атомов Zr приводит к фиксации уровня Ферми вблизи зоны проводимости, а значение

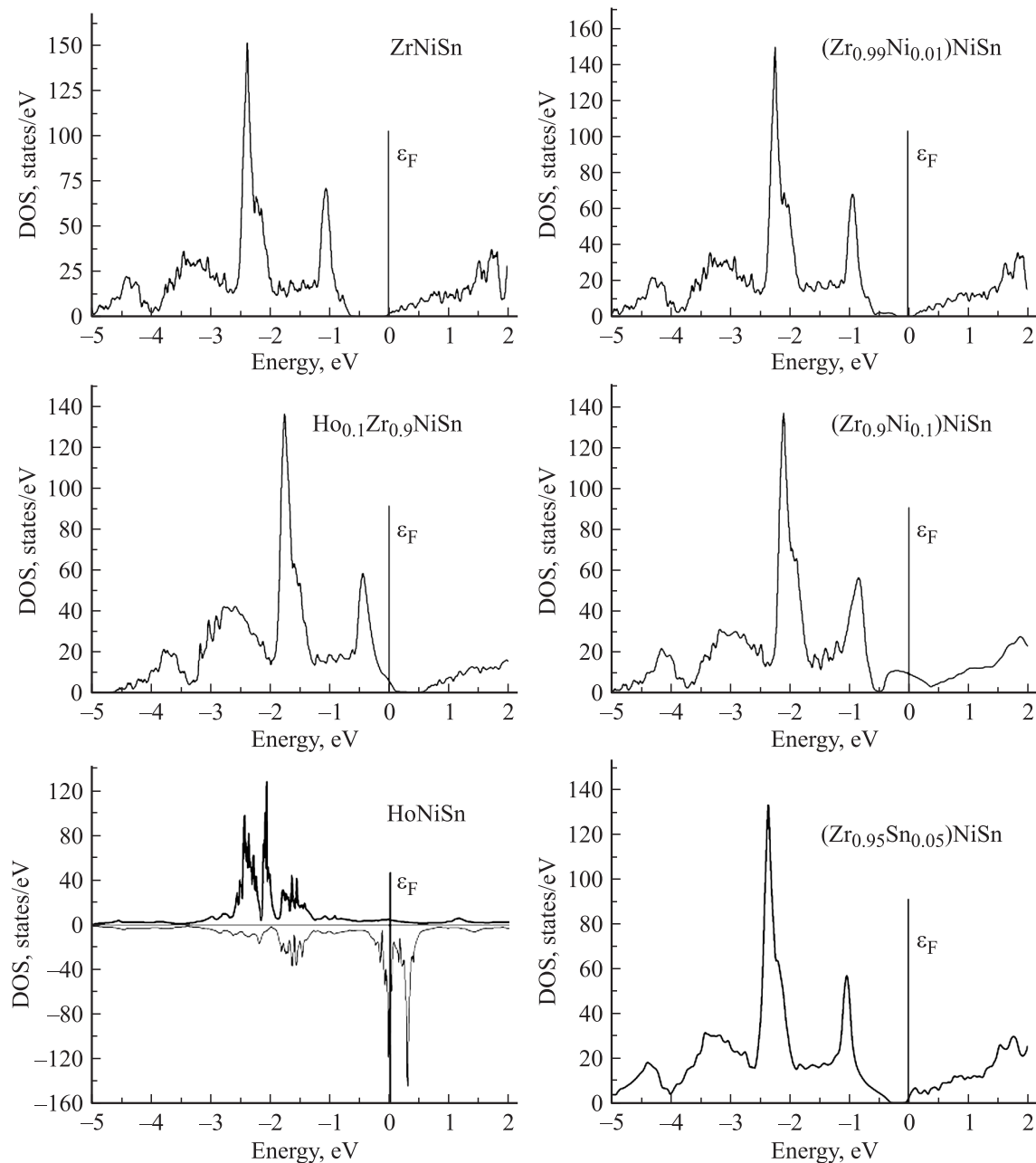


Рис. 2. Распределение электронной плотности в  $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$ .

ширины запрещенной зоны значительно сокращается, до  $\varepsilon_g \approx 306$  мэВ. Еще большее сокращение запрещенной зоны  $ZrNiSn$ , до значений  $\varepsilon_g \approx 202$  мэВ, вызывает частичное замещение (до 5%) кристаллографических позиций атомов Zr атомами Sn. Во всех трех случаях электроны являются главными носителями тока в  $ZrNiSn$ , а в эксперименте знак коэффициента термоэдс будет отрицательным. Однако вариант DOS  $ZrNiSn$ , в котором атомы Ni ( $\sim 1\%$ ) замещают позиции атомов Zr, в отличие от упорядоченного варианта и случая частичного занятия позиций атомов Zr атомами Sn, является более вероятным, поскольку согласуется с результатами структурных исследований. При замещении 10% атомов

Zr атомами Ni примесная зона практически „схлопывается“ запрещенную зону.

Легирование  $n$ - $ZrNiSn$  примесями редкоземельных металлов сопровождается дрейфом уровня Ферми в направлении валентной зоны, что приведет к изменению типа основных носителей  $Zr_{1-x}R_xNiSn$  — от электронов до дырок. В эксперименте это приведет к смене знака коэффициента термоэдс, а также к уменьшению энергии активации с уровня Ферми на уровень протекания валентной зоны. При занятии атомами R всех позиций атомов Zr соединение  $RNiSn$  становится металлом.

Выше мы показали, что пересечение уровней Ферми и протекания валентной зоны  $Zr_{1-x}R_xNiSn$  (переход

Андерсона [15]) для каждого редкоземельного металла происходит при определенной концентрации  $x = x_{\text{Анд}}$ , которая, как и протяженность области растворимости атомов R в  $n$ -ZrNiSn, линейно зависит от значений атомных радиусов  $r_R$  (рис. 2, *b*). При сопоставлении результатов расчета DOS с критерием перехода проводимости диэлектрик-металл  $Zr_{1-x}R_xNiSn$  (рис. 2, *b*) оказалось, что в точке  $x = x_{\text{Анд}}$  значение DOS для всех редкоземельных металлов равно  $\sim 1$  состояние/эВ. Нам пока трудно комментировать этот результат, требующий дальнейшего изучения.

Таким образом, введение акцепторной примеси R в кристаллическую структуру  $n$ -ZrNiSn сопровождается перераспределением электронной плотности, монотонным дрейфом уровня Ферми от края зоны проводимости к валентной зоне с последующим вхождением в зону.

#### 4. Электрокинетические исследования $Zr_{1-x}R_xNiSn$

Температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента термоэдс для всех исследуемых образцов  $Zr_{1-x}R_xNiSn$  являются типичными для легированных и компенсированных полупроводников — электрическое сопротивление уменьшается при увеличении температуры, а на зависимостях  $\ln\rho(1/T)$  и  $\alpha(1/T)$  присутствуют высоко- и низкотемпературные активационные участки [8]. Исключение составляет сильно легированные образцы, в которых состоялся переход диэлектрик–металл — уровень Ферми пересек уровень протекания валентной зоны [8,9].

На рис. 3 в качестве примера приведены температурные зависимости удельного сопротивления и термоэдс для отдельных образцов  $n$ -ZrNiSn, сильно легированных атомами Ho. Видно, что образцы  $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$ ,  $x = 0-0.08$ , являются типичными полупроводниками с активационными участками на зависимостях  $\ln\rho(1/T)$  и  $\alpha(1/T)$ , а в  $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$  с  $x \geq 0.15$  проводимость носит металлический характер. Из высокотемпературных участков зависимостей  $\ln\rho(1/T)$   $Zr_{1-x}R_xNiSn$  вычислены значения энергии активации с уровня Ферми на уровень протекания зоны проводимости (валентной зоны) ( $\varepsilon_1^\rho$ ), из низкотемпературных — значения энергии активации прыжковой проводимости ( $\varepsilon_3^\rho$ ). Из аналогичных активационных участков  $\alpha(1/T)$  вычислены значения энергий активации  $\varepsilon_1^\alpha$  и  $\varepsilon_3^\alpha$ .

Необходимо отметить, что особенностью СЛСКП является существенная разница в значениях энергий активации, определенных из температурных зависимостей удельного сопротивления и коэффициента термоэдс [16]. Дело в том, что в СЛСКП флуктуации значительных концентраций заряженных центров приводят к модуляции зон непрерывных энергий [9,10], а разная природа активационных процессов порождает различие в значениях энергий активации. В работе [17] на примере полупроводникового твердого раствора  $ZrNiSn_{1-x}In_x$ ,

**Таблица 2.** Концентрационные и энергетические характеристики  $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$

$x$	$N_A, \text{см}^{-3}$	$\varepsilon_1^\rho, \text{мэВ}$	$\varepsilon_1^\alpha, \text{мэВ}$	$\varepsilon_3^\rho, \text{мэВ}$	$\varepsilon_3^\alpha, \text{мэВ}$
0	—	28.9	44.6	1.6	11.5
0.005	$9.5 \cdot 10^{19}$	99.4	65.4	2.6	4.5
0.01	$1.9 \cdot 10^{20}$	151.4	203.6	6.8	3.1
0.02	$3.8 \cdot 10^{20}$	83.3	152.2	6.2	2.0
0.04	$7.6 \cdot 10^{20}$	18.0	43.5	2.5	2.6
0.06	$1.1 \cdot 10^{21}$	23.8	24.6	1.5	1.6
0.08	$1.5 \cdot 10^{21}$	10.2	9.1	0.8	1.0
0.10	$1.9 \cdot 10^{21}$	3.6	4.2	0.1	0.6
0.15	$2.9 \cdot 10^{21}$	—	3.1	—	0.4

когда удалось получить полностью компенсированный образец с  $x = 0.02$ , показано, что значения  $\varepsilon_1^\rho$ , как и принято считать [8], дают энергетический зазор между уровнем Ферми и уровнем протекания, а  $\varepsilon_1^\alpha$  — значение амплитуды модуляции зон непрерывных энергий; значения энергий активации  $\varepsilon_3^\rho$  и  $\varepsilon_3^\alpha$  соответственно соизмеримы со степенью заполнения мелкомасштабной флуктуации и ее амплитудой. Кроме того, в полностью компенсированном образце  $ZrNiSn_{0.98}In_{0.02}$ , в котором  $\varepsilon_1^\rho = \varepsilon_1^\alpha$ , а уровень Ферми располагается посередине запрещенной зоны [10], удалось определить ширину запрещенной зоны  $ZrNiSn_{0.98}In_{0.02}$ :  $\varepsilon_g \approx 362$  мэВ.

Как следует из рис. 3, коэффициент термоэдс  $n$ -ZrNiSn имеет отрицательные значения, а электроны являются главными носителями тока. Это известный [8] и ожидаемый результат, который связан с донорной природой собственных структурных дефектов полупроводника. В таком случае уровень Ферми располагается вблизи дна зоны проводимости на расстоянии  $\varepsilon_1^\rho|_{x=0} = 28.9$  мэВ от уровня протекания, а  $\varepsilon_1^\alpha|_{x=0} = 44.6$  мэВ определяет амплитуду модуляции зон непрерывных энергий  $n$ -ZrNiSn (табл. 2).

Введение в  $n$ -ZrNiSn наименьших концентраций примесей редкоземельных металлов, которые, занимая позиции атомов Zr, генерируют дефекты акцепторной природы, приводит к появлению и увеличению концентрации свободных дырок в полупроводнике электронного типа проводимости. Последнее вызывает увеличение степени компенсации  $Zr_{1-x}R_xNiSn$  и, как результат, в соответствии с моделью СЛСКП [9,10], увеличение амплитуды модуляции зон непрерывных энергий; при этом уровень Ферми начинает дрейфовать в направлении валентной зоны. Доказательством именно такого характера процессов в  $Zr_{1-x}R_xNiSn$  является увеличение значений  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  (амплитуды модуляции), например, в  $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$  на участке  $0 < x \leq 0.01$ , а на дрейф уровня Ферми указывает увеличение значений  $\varepsilon_1^\rho(x)$  (табл. 2).

Максимальные, но существенно отличающиеся значения энергий активации  $Zr_{0.99}Ho_{0.01}NiSn$   $\varepsilon_1^\rho|_{x=0.01} = 151.4$  мэВ и  $\varepsilon_1^\alpha|_{x=0.01} = 203.4$  мэВ, а также положительные значения  $\alpha(x)$  (рис. 3,4) указывают на отсут-

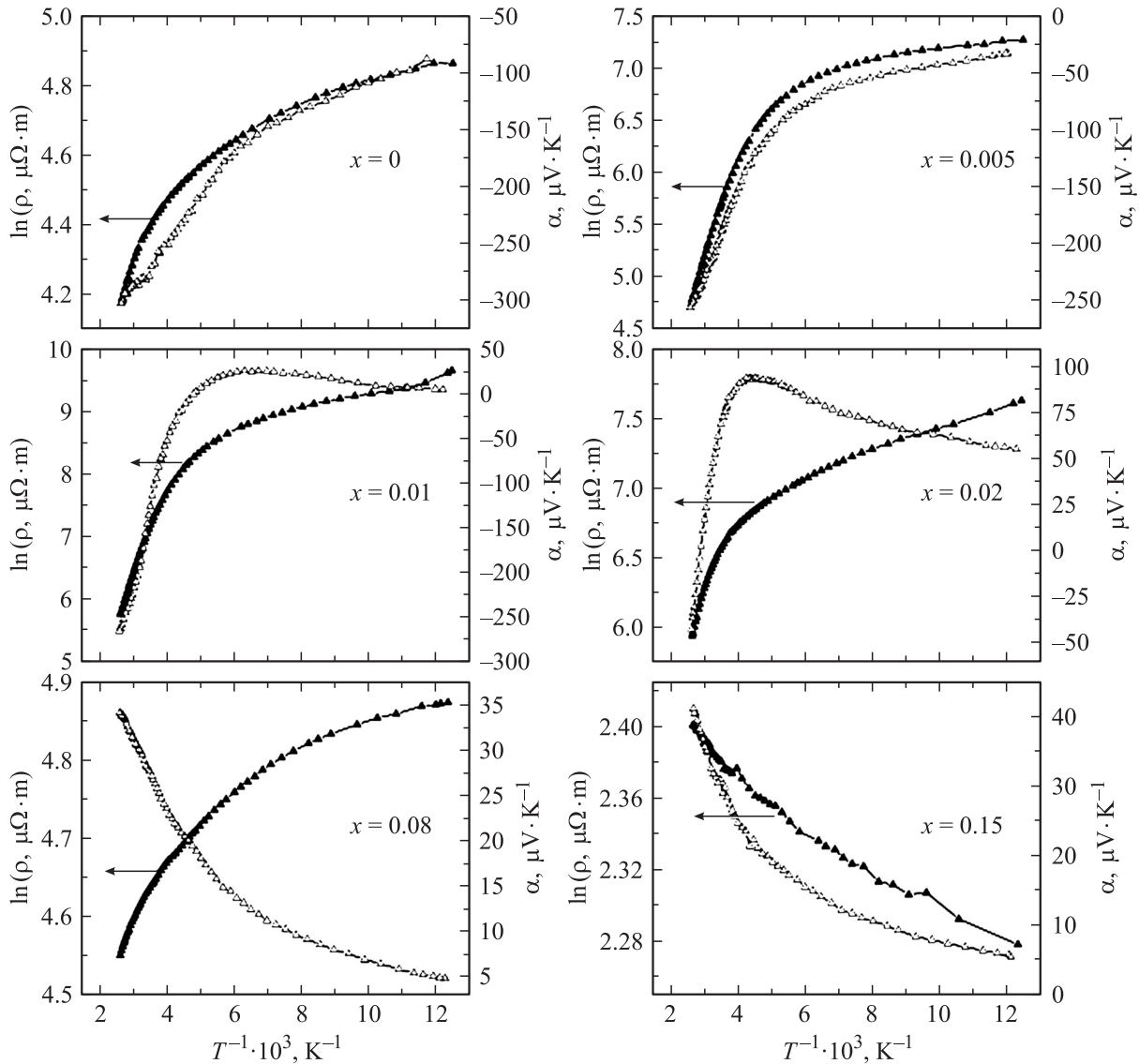


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  и коэффициента термоэдс  $\alpha$   $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$ .

ствие полной компенсации полупроводника из-за незначительной перекомпенсации акцепторами. При этом уровень Ферми расположен вблизи середины запрещенной зоны [10]. В таком случае значения  $\varepsilon_1^{\rho}(x)$  показывают отдаленность уровня Ферми от уровня протекания валентной зоны. Уменьшение значений  $\varepsilon_1^{\rho}(x)$  (амплитуды модуляции) в  $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$ ,  $x > 0.01$ , как и предсказывает теория СЛСКП [9,10], свидетельствует об уменьшении степени компенсации полупроводника из-за увеличения концентрации свободных дырок в полупроводнике дырочного типа проводимости. Резкий спад зависимости  $\varepsilon_1^{\rho}(x)$  в интервале  $x = 0.01-0.04$ , а также монотонное уменьшение на участке  $x = 0.04-0.15$  показывают динамику движения уровня Ферми к уровню протекания валентной зоны  $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$ . Мы понимаем, что в действительности в полупроводниковом твердом растворе одновременно происходят как минимум два

взаимосвязанных процесса — дрейф уровня Ферми и сокращение ширины запрещенной зоны, которые трудно корректно разделить. Тот факт, что значения  $\varepsilon_1^{\rho}(x)$  при  $x \geq 0.15$  равны нулю (на зависимостях  $\ln \rho(1/T)$  отсутствуют активационные участки), указывает на свершившийся переход диэлектрик–металл — уровень Ферми пересек уровень протекания валентной зоны. Из результатов табл. 2 также следует, что имеет место корреляция в поведении зависимостей  $\varepsilon_1^{\rho}(x)$  и  $\varepsilon_1^{\alpha}(x)$  — чем больше (меньше) степень компенсации полупроводника, тем дальше (ближе) будет располагаться уровень Ферми по отношению к уровню протекания зон непрерывных энергий [9,10].

Увеличение степени компенсации  $Zr_{1-x}R_xNiSn$  (увеличение концентрации дырок в полупроводнике  $n$ -типа проводимости) сопровождается быстрым уменьшением значений коэффициента термоэдс с последующим изме-

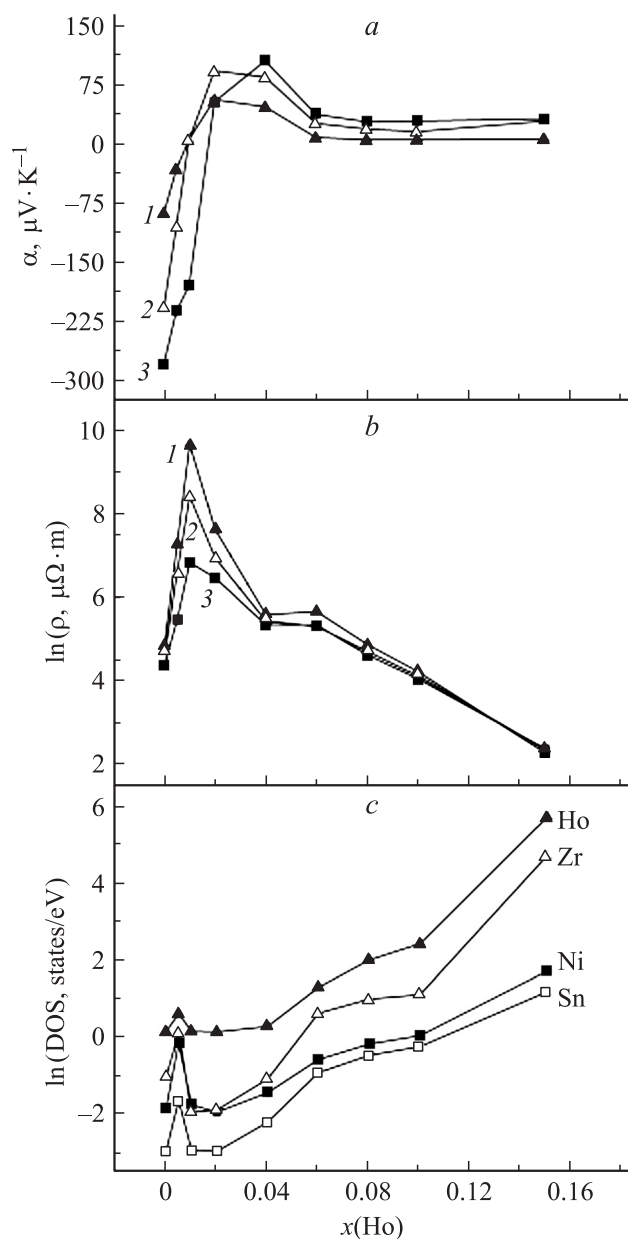


нением его знака (рис. 4). Это — прямое доказательство участия в проводимости  $Zr_{1-x}R_xNiSn$  в определенных концентрационном и температурном диапазонах нескольких типов носителей тока: свободных электронов, активированных с донорного уровня, и свободных дырок, генерированных введением атомов редкоземельных металлов и активированных в валентную зону. Поскольку тип носителей электрического тока находит отражение в коэффициенте термоэдс, то участие в проводимости двух типов носителей тока породит экстремум на зависимости  $\alpha(1/T)$  (рис. 3), а в точке равного парциального вклада в электропроводность свободных электронов и дырок, зависящей от температуры

и концентрации, произойдет смена знака  $\alpha(T)$ . В случае, например,  $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$  инверсия знака  $\alpha(T)$  имеет место при температурах  $T_{inv} = 205, 221, 297, 315, 380$  К при  $x = 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$  соответственно: чем больше концентрация акцепторной примеси, тем до больших температур необходимо нагреть полупроводник, чтобы в зоне проводимости появилась сравнимая концентрация свободных электронов.

Факт появления в полупроводнике  $n$ -ZrNiSn свободных дырок, вклад которых увеличивается с увеличением концентрации введенных атомов редкоземельных металлов, доказывают концентрационные зависимости удельного сопротивления при разных температурах. На рис. 4 для примера приведены зависимости  $\rho(x)$  для  $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$ , из которых следует, что при  $T = 80$  К значения  $\rho(x)$  увеличиваются:  $\rho = 1.3 \cdot 10^2$  и  $1.4 \cdot 10^3$  мкОм·м при  $x = 0$  и  $0.005$  соответственно. Такое поведение  $\rho(x)$  является понятным и вызвано уменьшением плотности состояний на уровне Ферми при увеличении степени компенсации полупроводника электронного типа проводимости путем введения акцепторной примеси. На этом же концентрационном участке значения  $\alpha(x)$  указывают еще на электронный тип проводимости, а уменьшение значений  $\alpha(x)$  отражает факт уменьшения вклада электронов в проводимость  $Zr_{1-x}R_xNiSn$ . Максимум на зависимости  $\rho(x)$  близок к состоянию полной компенсации полупроводника — концентрации электронов и дырок уравновешены, а значения  $\alpha(x)$  близки к нулю. Уменьшение значений  $\rho(x)$   $Zr_{1-x}R_xNiSn$  при  $x \geq 0.02$  мы связываем с пересечением уровнем Ферми середины запрещенной зоны и дрейфом в направлении валентной зоны, что приведет к увеличению концентрации свободных дырок. Об этом свидетельствует также положительный знак коэффициента термоэдс. Неизменность значений  $\alpha(x)$  и уменьшение значений  $\rho(x)$   $Zr_{1-x}R_xNiSn$  при  $x \geq 0.12-0.15$  указывает на пересечение уровней Ферми и протекания валентной зоны — реализуется переход диэлектрик–металл и растет концентрация свободных дырок.

Приведенные результаты удивительным образом коррелируют с результатами динамики парциального вклада компонентов  $Zr_{1-x}R_xNiSn$  в изменение плотности состояний на уровне Ферми, а на рис. 4 в качестве примера приведены такие результаты для  $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$ . Видно, что минимум на зависимости DOS( $x$ ) соответствует состояниям максимальной компенсации полупроводника: значения сопротивления  $\rho(x)$  — наибольшие, а значения коэффициента термоэдс  $\alpha(x)$  близки к нулевым. Минимальными являются значения DOS практически всех компонентов  $Zr_{1-x}R_xNiSn$ , а наибольшие изменения имеют место для атомов Ni и Zr; атомы Ni вытесняются с  $\sim 1\%$  кристаллографических позиций атомов Zr, которые они занимали, а также атомы Zr замещаются атомами Ho. Понятным является наибольший вклад в DOS  $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$ ,  $x \geq 0.04$ , атомов Ho, поскольку их концентрация лишь увеличивается, а  $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$  становится полупроводником дырочного типа проводимости.



**Рис. 4.** Изменение коэффициента термоэдс  $\alpha$  (a), удельного сопротивления  $\rho$  (b) при  $T = 80$  (1), 200 (2), 300 К (3) и вклада компонентов в DOS (c) для  $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$ .



## 5. Магнитные исследования $Zr_{1-x}R_xNiSn$

В заключение приведем результаты магнитных исследований  $Zr_{1-x}R_xNiSn$ . Известно, что  $n-ZrNiSn$  является слабым диамагнетиком, о чем свидетельствуют отрицательные значения магнитной восприимчивости ( $\chi_{x=0} = -0.07 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ ). Легирование полупроводника малыми концентрациями редкоземельных металлов делает  $Zr_{1-x}R_xNiSn$  парамагнетиком Паули [5,11,12]. Таким же остается магнитное состояние, например,  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  в диапазоне легирования  $0 < x \leq 0.25$  ( $\chi = 0.08 \cdot 10^{-6}, 0.34 \cdot 10^{-6}, 0.61 \cdot 10^{-6}, 0.59 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$  для  $x = 0.02, 0.08, 0.12, 0.25$  соответственно), поскольку иттрий не является носителем магнетизма [11,12]. Увеличение значений  $\chi(x)$  в  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  на участке  $0.02 < x \leq 0.12$  напрямую указывает на увеличение плотности состояний паулиевского парамагнетика, а выход зависимости  $\chi(x)$  при  $x \geq 0.12$  на квазинасыщение свидетельствует о пересечении уровней Ферми и протекания валентной зоны.

В случае введения атомов R, которые обладают локальным магнитным моментом, парамагнетик Паули становится парамагнетиком Кюри–Вейсса, и из температурных зависимостей магнитной восприимчивости определены значения эффективного магнитного момента на атом редкоземельного металла: он соответствует значениям  $R^{3+}$ . Такой результат, кроме прочего, свидетельствует о соответствии состава шихты и твердого раствора  $Zr_{1-x}R_xNiSn$ . Во всех исследованных образцах  $Zr_{1-x}R_xNiSn$ , у которых атомы R являются носителями магнетизма, как и в случае легирования  $n-ZrNiSn$  атомами Fe [18], в парамагнитной области обнаружена зависимость магнитной восприимчивости от напряженности магнитного поля ( $H$ ), а сами зависимости  $\chi(H)$  ведут себя по-разному, что проявляется в виде разных углов наклона. На рис. 5 в качестве примера приведены зависимости  $\chi(H)$  для  $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$ .

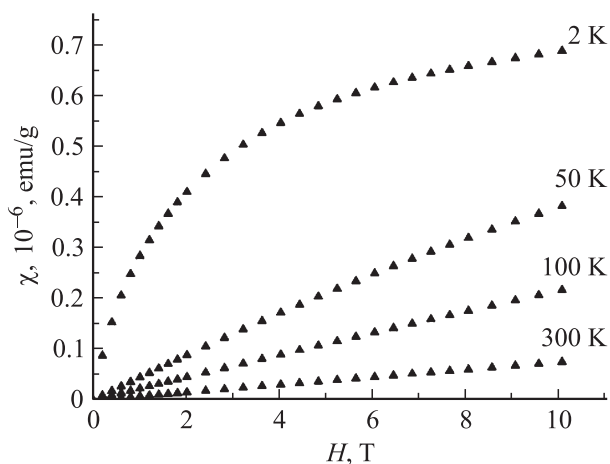


Рис. 5. Полевые зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$   $Zr_{0.9}Ho_{0.1}NiSn$  при разных температурах.

Поскольку классическое парамагнитное состояние вещества отражает конкуренцию между процессами магнитного взаимодействия носителей магнетизма, стремящимися магнитоупорядочить систему, и тепловыми колебаниями, которые этому препятствуют, то значения магнитной восприимчивости не зависят от напряженности внешнего магнитного поля, а зависимости  $\chi(H)$  должны быть параллельными. Тот факт, что, например, в  $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$ ,  $x = 0, 1$ , зависимости  $\chi(H)$  не расположены параллельно (рис. 5), указывает на „замороженность“ магнитных моментов R в матрице  $n-ZrNiSn$  (как и в случае легирования атомами Fe [18]), что свойственно спиновым стеклам (spin glass). Этот экспериментальный результат является дополнительным свидетельством того, что атомы редкоземельного металла хаотически расположены в позициях атомов Zr, усугубляя тем самым состояние локальной аморфизации СЛСКП  $Zr_{1-x}R_xNiSn$ .

## 6. Заключение

Таким образом, результаты исследований кристаллической и электронной структур, кинетических и магнитных характеристик интерметаллического полупроводника  $n-ZrNiSn$ , сильно легированного атомами редкоземельных металлов, свидетельствуют о предсказуемости процесса легирования, что позволяет прогнозировать и получать термоэлектрические материалы с заданными свойствами.

Работа выполнялась в рамках грантов Национальной академии наук Украины (№ 0106U000594), Министерства образования и науки Украины (№ 0109U002069, 0109U001151).

## Список литературы

- [1] T.M. Tritt, M.A. Subramanian. MRS Bulletin, **31** (3), 188 (2006).
- [2] Ф.Г. Алиев, Р.В. Сколозdra. Тез. докл. V Всес. конф. по кристаллохимии интерметаллических соединений (Львов, ЛГУ, 1989) с. 10.
- [3] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G.P. Meisner. Phys. Rev. B, **59** (13), 8615 (1999).
- [4] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* (N.Y., Springer, 2005).
- [5] В.А. Ромака, D. Fruchart, В.В. Ромака, Е.К. Нлил, Ю.В. Стаднык, Ю.К. Гореленко, Л.Г. Аксельруд. ФТП, **43** (1), 11 (2009).
- [6] В.А. Ромака, Ю.В. Стаднык, Л.Г. Аксельруд, В.В. Ромака, D. Fruchart, P. Rogl, В.Н. Давыдов, Ю.К. Гореленко. ФТП, **42** (7), 769 (2008).
- [7] P. Larson, S.D. Mahanti, M.G. Kanatzidis. Phys. Rev. B, **62** (19), 12 754 (2000).
- [8] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [9] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. ЖЭТФ, **61**, 816 (1971).

- [10] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. ЖЭТФ, **62**, 1156 (1972).
- [11] В.А. Ромака, Е.К. Нли, Я.В. Сколоздр, Р. Rogl, Ю.В. Стаднык, Л.П. Ромака, А.М. Горынь. ФТП, **43** (9), 1157 (2009).
- [12] Yu. Stadnyk, V.A. Romaka, Yu.K. Gorelenko, L.P. Romaka, D. Fruchart, V.F. Chekurin. J. Alloys Comp., **400**, 29 (2005).
- [13] L.G. Akselrud, Yu.N. Grin, P.Yu. Zavalii, V.K. Pecharsky, V.S. Fundamenskii. *Collected Abstr. 12th Eur. Crystallographic Meeting* (M., Nauka, 1989) p. 155.
- [14] S. Ögut, K.M. Rabe. Phys. Rev. B, **51** (16), 10443 (1995).
- [15] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) [Пер. с англ.: N.F. Mott, E.D. Davis. *Electron processes in non-crystalline materials* (Oxford, Clarendon Press, 1979)].
- [16] H. Overhof, W. Beyer. Phil. Mag. B, **43** (3), 433 (1981).
- [17] 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).
- [18] В.А. Ромака, Ю.В. Стаднык, Д. Fruchart, Л.П. Ромака, А.М. Горынь, Ю.К. Гореленко, Т.И. Доминюк. ФТП, **43** (3), 297 (2009).

Редактор Л.В. Шаронова

### Features of $n$ -ZrNiSn intermetallic semiconductor heavily doped with the rare earth metals

V.A. Romaka<sup>+,\*</sup>, D. Fruchart<sup>≠</sup>, E.K. Hlii<sup>≠</sup>,  
R.E. Gladyshevskii<sup>•</sup>, D. Gignoux<sup>≠</sup>, V.V. Romaka<sup>•</sup>,  
B.S. Kuzhel<sup>•</sup>, R.V. Krayjvskii<sup>\*</sup>

<sup>+</sup> Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics, National Academy of Sciences of Ukraine, 79060 Lviv, Ukraine

<sup>\*</sup> National University „Lvivska Politechnika“, 79013 Lviv, Ukraine

<sup>≠</sup> Institute Néel, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble, France

<sup>•</sup> Ivan Franko Lviv National University, 79005 Lviv, Ukraine

**Abstract** Crystal structure, density of electron states, electron transport and magnetic characteristics of the intermetallic semiconductor  $n$ -ZrNiSn, heavy doped with the rare earth metals (R) ( $\sim 9.5 \cdot 10^{19} - 9.5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ), were investigated in the temperature range 1.5–400 K, at magnetic fields  $H \leq 15 \text{ T}$ . It was shown that „*a priori* doping“ with donors was caused by the redistribution of Zr and Ni atoms in Zr crystallographic positions. The range of extension of  $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$  solid solutions was defined. The criterion of the solubility of rare earth metals in the ZrNiSn was formulated. The connection between the impurity concentration, amplitude of the large-scale fluctuation, and also the level of occupation of the low-scale fluctuation (i.e. fine structure) potential well by the charge carriers was determined. The data analysis was carried out within the framework of the Shklovskiy–Efros model of the heavy doped and heavy compensated semiconductor.