

Л.П. Ромака¹, В.В.Ромака², В.Я. Крайовський², Ю.В. Стадник¹,
П.-Ф. Рогль³, А.М. Горинь¹

Дослідження особливостей кристалічної та електронної структур напівпровідникового твердого розчину $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$

¹Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,
e-mail: romakal@franko.lviv.ua;

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

³Віденський університет, вул. Верингерштрассе, 42, Відень, А-1090, Австрія

Досліджено особливості структурних, енергетичних, термодинамічних та кінетичних характеристик твердого розчину $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ у діапазоні: $T = 80 - 400$ К, $x = 0 - 0,40$. Підтверджено невпорядкованість кристалічної структури сполуки HfNiSn як результат зайняття атомами Ni ($3d^84s^2$) до $\sim 1\%$ кристалографічної позиції $4a$ атомів Hf ($5d^26s^2$), що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи. Показано, що уведення атомів Tm упорядковує кристалічну структуру («заліковує» структурні дефекти). Виявлено механізми одночасного генерування структурних дефектів як акцепторної природи при заміщенні атомів Hf ($5d^26s^2$) атомами Tm ($4f^{13}5d^06s^2$), так і донорної як результат появи вакансій у позиції атомів Sn ($4b$), які визначають механізми електропровідності $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$.

Ключові слова: кристалічна і електронна структури, електропровідність, коефіцієнт термо-ерс.

Стаття поступила до редакції; прийнята до друку 15.03.2016.

Вступ

Запропонована робота продовжує програму досліджень термочутливих матеріалів на основі сполуки HfNiSn (стр. тип MgAgAs , пр. група $F\bar{4}3m$ [1]) при різних способах уведення та типу домішок [2]. Важливість таких досліджень обумовлена тим, що матеріали на базі інтерметалічних напівпровідників $n\text{-ZrNiSn}$, $n\text{-TiNiSn}$ та $n\text{-HfNiSn}$ володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [3-5].

Структурні дослідження сполуки HfNiSn [6] виявили невпорядкованість її кристалічної структури як результат зайняття атомами Ni ($3d^84s^2$) до $\sim 1\%$ кристалографічної позиції $4a$ атомів Hf ($5d^26s^2$), а формула сполуки набирала виду $(\text{Hf}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{NiSn}$, $y \leq 0,01$. Часткове заміщення атомів Hf на Ni генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи («априорне» легування донорами [2]), оскільки Ni ($3d^84s^2$) володіє більшим за Hf ($5d^26s^2$) числом d -електронів. Як наслідок, електрони є основними носіями електрики.

У свою чергу, уведення у структуру HfNiSn атомів рідкісноземельних металів (R) Lu ($4f^{14}5d^16s^2$) [7] чи Y ($4d^15s^2$) [8] шляхом заміщення атомів Hf

генерує у $\text{Hf}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$ структурні дефекти акцепторної природи, оскільки атоми Lu та Y мають на один $5d$ -електрон менше, ніж Hf . При цьому відбувається упорядкування кристалічної структури – атоми меншого розміру Ni покидають позицію $4a$ атомів Hf , а також має місце перекомпенсація напівпровідника $\text{Hf}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$ і дірки стають основними носіями електрики.

З іншого боку, наявність у матриці напівпровідника значного числа додатно та від'ємно заряджених центрів робить його сильнолегованим та компенсованим, а також є причиною великомасштабних флуктуацій зон неперервних енергій [9]. Нижче досліджені механізми генерування заряджених центрів різної природи (структурних дефектів) у напівпровідниковому твердому розчині $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, які викликають модуляцію зон неперервних енергій, а також встановлено їхній вплив на структурні, енергетичні та кінетичні характеристики термочутливого матеріалу.

I. Методики дослідження

Зразки синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету шляхом

сплавляння шихти компонентів в електродуговій печі в інертній атмосфері. Методом рентгеноструктурного аналізу (метод порошку) отримано значення періодів кристалічної ґратки $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, $x = 0 - 0,10$, а за допомогою програми Fullprof [10] встановлено її параметри: координати атомів, теплові параметри, зайнятість кристалографічних позицій. Використано масиви даних рентгенівських відбиттів (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $\text{CuK}\alpha_1$). Для підвищення точності структурних досліджень розрахунків проведено з урахуванням дифракції рентгенівського випромінювання α - та β -серій. Хімічний та фазовий склад зразків контролювався з використанням скануючого електронного мікроскопа за допомогою мікрозондового аналізу на основі рентгенівської спектроскопії (Carl Zeiss DSM 962 та Zeiss Supra 55VP, пакет програм INCA (Oxford Instruments)). Стандартні відхилення не перевищували 1 ат.%. Розрахунки електронної структури проводились методами Корінґи-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [11]. Для розрахунків використано експериментальні значення постійної кристалічної ґратки у k -решітці розмірами $10 \times 10 \times 10$ та тип параметризації обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [12]. Ширина енергетичного вікна при розрахунку DOS, що охоплена контуром, складає 16 eV, а точність розрахунку положення рівня Фермі ε_F становить ± 8 меВ для 1000 значень енергії. Вимірювалися температурні залежності питомого електроопору (ρ) та коефіцієнта термо-ерс (α) відносно міді зразків $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ у діапазоні температур $T = 80 - 400$ К та концентрацій $x = 0 - 0,10$.

II. Дослідження особливостей кристалічної структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$

Рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми зразків $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$,

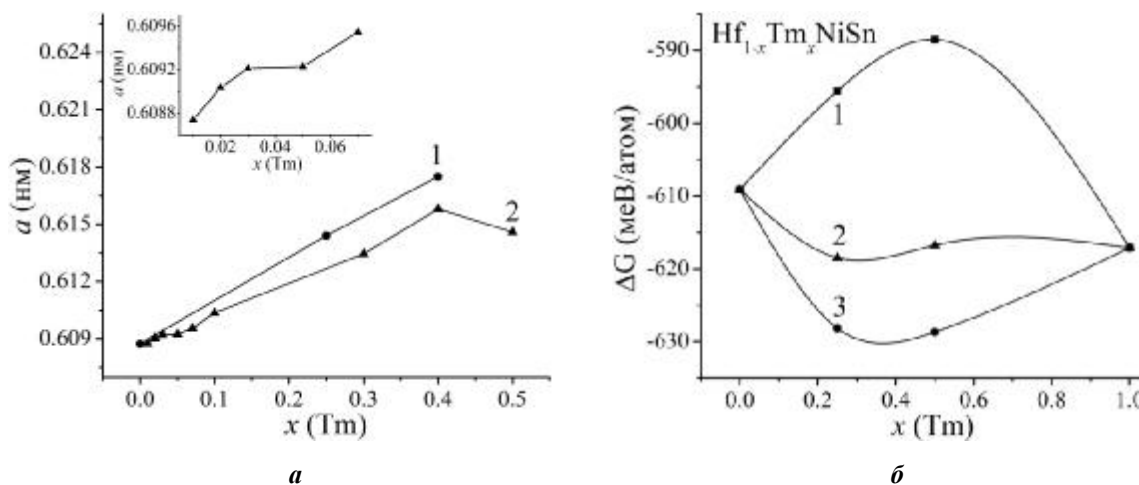


Fig. 1. Change the values of the period the unit cell $a(x)$: 1 - calculation; 2 - experiment (a) and free energy ΔG (b) at different temperatures: 1 - 0 K, 2 - 673 K, 3 - 1073 K (b) of $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$.

$x = 0 - 0,50$, індексуються у структурному типі MgAgAs [11]. Так, на дифрактограмах зразків $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, $x = 0 - 0,10$, не виявлено слідів інших фаз. У зразках складів $0,01 < x \leq 0,40$ на дифрактограмах виявлено відбиття незначної інтенсивності, які належать фазі TmNiSn (стр. тип TiNiSi), а у зразках з $0,40 < x$ виявлено відбиття від кількох фаз – TmNiSn та $\text{Tm}_{11}\text{Sn}_{10}$ (стр. тип $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$). У свою чергу, мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, $x = 0 - 0,10$, показав їхню відповідність вихідним складам шихти, що є одним з доказів прогнозованого заміщення атомів Hf на Tm, а у зразках складів $0,01 < x \leq 0,50$ були виявлені сліди вищезгаданих інших фаз. Як результат, електрокінетичні характеристики досліджувалися лише для однофазних зразків $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, $x = 0 - 0,10$.

Заміщення атомів меншого розміру Hf ($r_{\text{Hf}} = 0,158$ нм) більшими атомами Tm ($r_{\text{Tm}} = 0,175$ нм) очікувано приводить до збільшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ (рис. 1а, крива 2), а відхилення значень $a(x)$ від лінійної залежності при $x > 0,40$ фіксує межу існування твердого розчину. Експериментальний результат обмеженої розчинності атомів Tm узгоджується з результатами термодинамічних розрахунків, зокрема, зміни значень вільної енергії ΔG $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ (рис. 1б). З рис. 1б видно, що за умови гомогенізуючого відпалу зразків за температури 1073 К розчинність атомів Tm обмежена концентрацією $x \leq 0,40$ (мінімум на залежності $\Delta G(x)$).

Уточнення кристалічної структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ методом порошку з одночасним уточненням ізотропних параметрів атомного заміщення та зайнятості кристалографічної позиції Hf (4a) підтвердило результат [6] стосовно неупорядкованості структури HfNiSn . З іншого боку, уточнення структури також показало, що найменше значення коефіцієнта невідповідності моделі кристалічної структури та масиву брегівських відбиттів ($R_{\text{Br}} \approx 2,6\%$) отримано для моделі, в якій зайнятість позиції атомів Hf(Tm) для $x \geq 0,01$ становить 100%. Іншими словами, уведення атомів

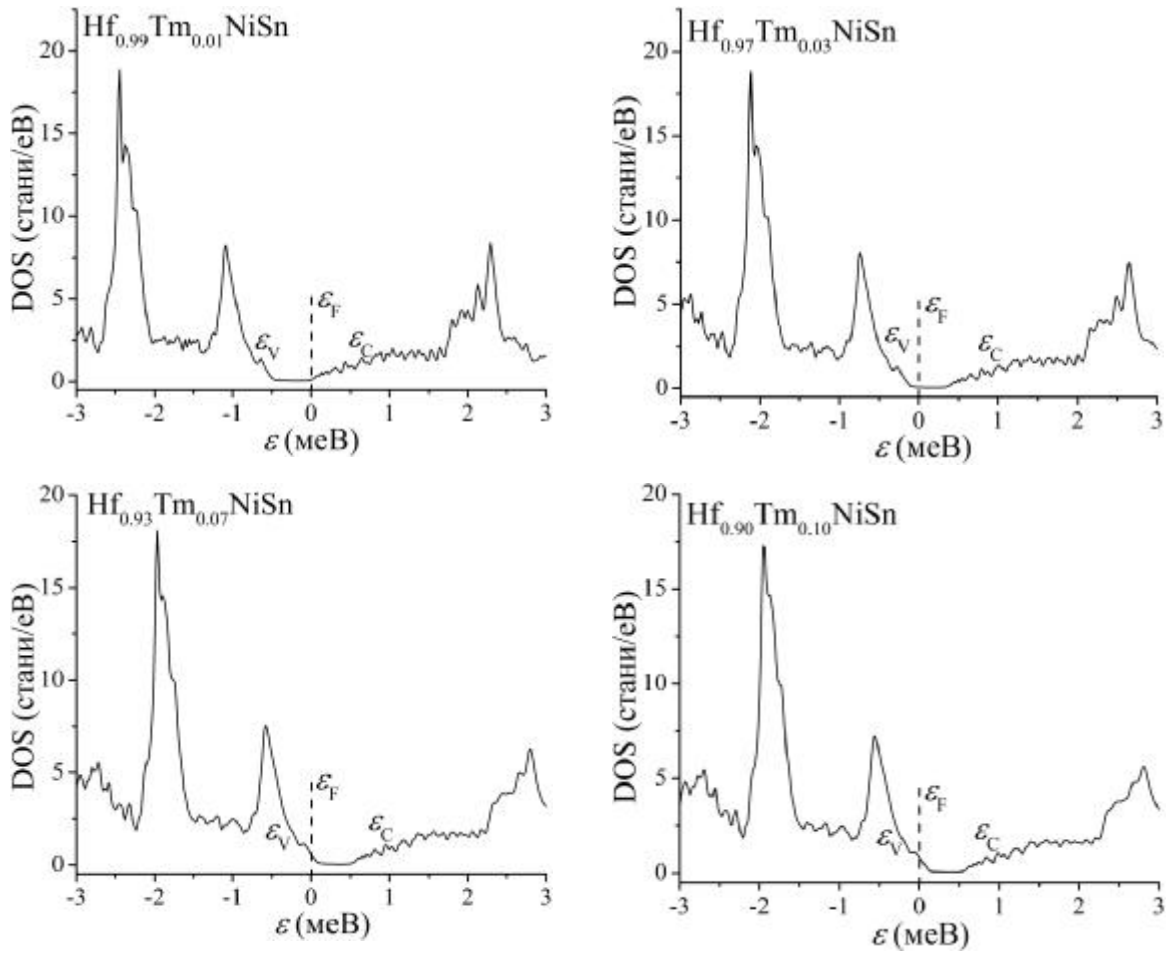


Fig. 2. The calculation of the density of electron states DOS for the ordered structure $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$.

Tm у структуру сполуки $HfNiSn$, як і у попередніх випадках $Hf_{1-x}R_xNiSn$ [7, 8], упорядковує кристалічну структуру («заліковує» структурні дефекти) і атоми Ніпокидають позицію $4a$ атомів Hf. Упорядкування структури $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ робить її термічно стійкою до температури гомогенізуючого відпалу 1073 К, створюючи передумови для отримання матеріалу зі стабільними характеристиками.

Звертаємо увагу на наявність двох лінійних ділянок на залежності $a(x)$ $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$: $0 \leq x \leq 0,02$ та $x \geq 0,04$ (рис. 1а, вставка). Така, на перший погляд, незначна особливість у поведінці $a(x)$ є характерною для усіх раніше досліджених споріднених твердих розчинів $Hf_{1-x}R_xNiSn$ [7, 8] та $Zr_{1-x}R_xNiSn$ [13] і слугувала додатковим підтвердженням правильності запропонованої моделі кристалічної структури n - $HfNiSn$ [6]. Дійсно, якщо у вихідній структурі сполуки $HfNiSn$ позиція атомів Hf частково зайнята атомами меншого розміру Ni ($r_{Ni} = 0,124$ нм), то уведення у структуру атомів рідкісноземельного металу значно більшого розміру Tm (на $\sim 40\%$) приводить до витіснення атомів Ni на ділянці концентрацій $0 \leq x \leq 0,02$. При концентраціях домішки $x \geq 0,02$ всі атоми Ni будуть витіснені з позиції атомів Hf і має місце лише заміщення атомів Hf на Tm, у яких різниця в атомних радіусах є значно меншою. У такому разі, амплітуда зміни значень періоду елементарної комірки $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ на

ділянках $0 \leq x \leq 0,02$ та $x \geq 0,04$ буде різною; у першому випадку ця зміна буде більшою, на що вказує більший кут нахилу залежності $a(x)$, що є можливим лише при витісненні з позиції $4a$ атомів меншого розміру Ni атомами значно більшого розміру Tm.

Виходячи з припущення, що структура $HfNiSn$ упорядкована, а домішкові атоми Tm витісняють з позиції $4a$ атоми Hf, розраховано зміну значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ (рис. 1а, крива 1). Співставлення розрахованих та експериментальних значень $a(x)$ $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ демонструє відсутність структурних особливостей, пов'язаних з витісненням атомів Ni з позиції атомів Hf, оскільки вони при розрахунках не враховувалися.

Процес упорядкування кристалічної структури $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, окрім структурних особливостей, повинен привести також до суттєвого перерозподілу густини електронних станів. Так, якщо в $HfNiSn$ існують структурні дефекти донорної природи як результат витіснення до $\sim 1\%$ атомів Hf атомами Ni [6], то упорядкування кристалічної структури $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ приводить до зменшення числа донорів, оскільки атоми Ni покидають позицію атомів Hf ($4a$) («заліковування» структурних дефектів донорної природи). З іншого боку, оскільки атом Tm ($4f^{13}5d^06s^2$) володіє на два $5d$ -електрони менше, ніж атом Hf, то процес заміщення атомів Hf на Tm

генерує у кристалі структурні дефекти акцепторної природи.

Таким чином, уведення у структуру сполуки HfNiSn атомів рідкісноземельного металу Tm шляхом заміщення атомів Hf ($x = 0 - 0.10$) упорядковує структуру та одночасно зменшує число дефектів донорної природи (Ni у позиції 4a) та збільшує число структурних дефектів акцепторної природи (Tm у позиції 4a), що змінить співвідношення числа дефектів донорної та акцепторної природи (ступінь компенсації) твердого розчину $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$.

III. Дослідження електронної структури $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ε_F , ширини забороненої зони ε_g та кінетичних характеристик твердого розчину $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $0 \leq x \leq 0,10$, розраховано густину електронних станів (DOS) (рис. 2). Беручи до уваги результати структурних досліджень, згідно яких уведення у сполуку HfNiSn атомів Tm упорядковує її кристалічну структуру, розрахунок DOS проведено для упорядкованого варіанту структури.

При уведенні в n -HfNiSn найменших концентрацій акцепторної домішки Tm збільшиться ступінь компенсації [9], а рівень Фермі ε_F почне рухатися від зони провідності ε_C , на відстані $\sim 81,3$ меВ від якої він розташовувався [6], до середини забороненої зони ε_g (рис. 2). При концентраціях Tm, коли рівень Фермі ε_F перетне середину забороненої зони ($x \approx 0,02$) і рухається до валентної зони ε_V , яку перетне при $x \approx 0,04$, зміниться тип провідності напівпровідника, а основними носіями струму стануть дірки. Подальше легування напівпровідника p -Hf $_{1-x}$ Tm $_x$ NiSn, $x \approx 0,04$, акцепторами зменшуватиме ступінь компенсації. Окрім дрейфу рівня Фермі ε_F , викликаного зміною співвідношення числа акцепторів та донорів, зменшується також ширина забороненої зони ε_g Hf $_{1-x}$ Tm $_x$ NiSn від значень $\varepsilon_g(x = 0) \approx 514$ меВ до значень $\varepsilon_g(x = 0.10) \approx 430$ меВ.

Таким чином, результати розрахунку густини електронних станів Hf $_{1-x}$ Tm $_x$ NiSn, виконані на основі структурних досліджень, дають лише акцепторну природу генерованих у кристалі структурних дефектів. Результати досліджень кінетичних характеристик Hf $_{1-x}$ Tm $_x$ NiSn покажуть ступінь адекватності таких розрахунків реальним процесам у напівпровідниковому твердому розчині.

IV. Дослідження електрокінетичних характеристик $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$

Температурні залежності питомого опору $\ln\rho(1/T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ для Hf $_{1-x}$ Tm $_x$ NiSn, $x = 0 - 0,10$, (рис. 3, 4) є типовими для сильнолегованих та компенсованих напівпровідників з високо- та низькотемпературними активаційними ділянками, вказуючи на кілька механізмів провідності [2, 9]. Із

високотемпературних ділянок залежностей $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ обчислено значення енергії активації з ε_F у зони неперервних енергій ε_1^p та енергії активації ε_1^a , яка є амплітудою модуляції зон неперервних енергій, відповідно. У свою чергу, з низькотемпературних ділянок залежностей $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ – значення енергії активації стрибкової провідності ε_3^p по станах з енергіями, близькими до рівня Фермі ε_F , та, відповідно, значення амплітуди модуляції дрібномасштабної флуктуації ε_3^a [2, 9].

Наявність на залежностях $\ln\rho(1/T)$ для Hf $_{1-x}Tm_xNiSn$, $x \geq 0.04$, високотемпературних активаційних ділянок вказує на розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні. Отриманий результат суперечить результатам розрахунків DOS (рис. 2), які прогнозували перетин рівнем Фермі ε_F валентної зони і переходом провідності діелектрик-метал [9] при $x \approx 0,04$. Для Hf $_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0,10$ активаційна ділянка на $\ln\rho(1/T)$ присутня лише за низьких температур, вказуючи на стрибковий механізм електропровідності ε_3^p по станах з енергіями, близькими до рівня Фермі ε_F . Тобто, за низьких температур рівень Фермі ε_F у Hf $_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0,10$, знаходиться за межами валентної зони.

Від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс n -HfNiSn (рис. 4б та 5) є зрозумілими і пов'язані з «ап'юріорним легуванням» [2] базового напівпровідника n -HfNiSn донорами (позиція атомів Hf до ~ 1 % зайнята атомами Ni) [6]. У свою чергу, у зразку Hf $_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.01$, концентрація акцепторної домішки Tm відповідає концентрації присутніх донорів у n -HfNiSn [6] і реалізується стан, близький до повної компенсації, коли рівень Фермі ε_F мав би розташуватися біля середини ε_g . Так, додатні значення коефіцієнта термо-ерс за низьких температур (рис. 4б та 5) вказують, що концентрація генерованих акцепторів переважає число структурних дефектів донорної природи, зумовлених неупорядкованістю структури HfNiSn, а тому рівень Фермі ε_F фіксується домішковою акцепторною зоною (біля валентної зони). Однак, за $T = 380$ К знак коефіцієнта термо-ерс Hf $_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0,01$, (рис. 4б, 5) стає від'ємним: $\alpha(x = 0,01) = -3,13$ мкВК $^{-1}$. Очевидно з температурою змінюється число іонізованих донорів та акцепторів. Екстремум на залежності $\alpha(1/T)$ для зразка Hf $_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0,01$, за $T \approx 270$ К відображає перетин рівнем Фермі ε_F середини забороненої зони і дрейфом назад до зони провідності. Виходить, що у Hf $_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0,01$, концентрація донорів переважає концентрацію акцепторів, а вони мали бути однаковими. Можна припустити, що у кристалі генеруються також донори за невідомим досі механізмом.

Те, що атоми Tm, уведені у сполуку HfNiSn, приводять до генерування структурних дефектів акцепторної природи показують залежності зміни значень питомого електроопору в усьому температурному та концентраційному діапазонах (рис. 5). З характеру зміни значень питомого електроопору $\rho(x)$ Hf $_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0 - 0,01$, за різних температур видно описану вище динаміку зміни кристалічної структури напівпровідника, у процесі якої одночасно зменшується число вільних

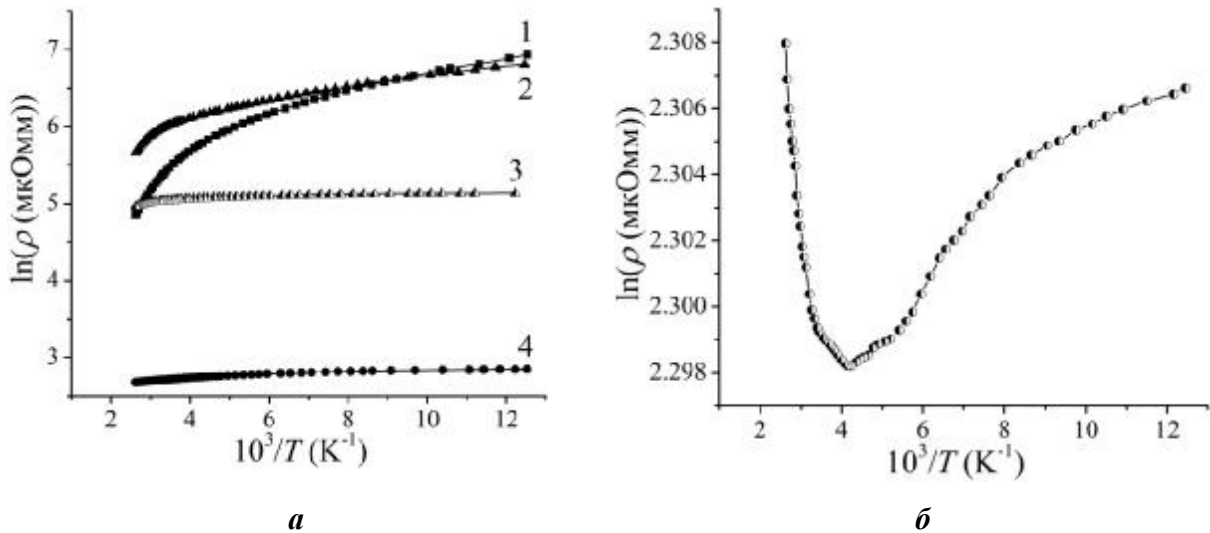


Fig. 3. Temperature dependence of electrical resistivity $\ln \rho (1/T)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$:
 a - 1 - $x = 0$, 2 - $x = 0.01$, 3 - $x = 0.03$, 4 - $x = 0.07$; b - $x = 0.10$.

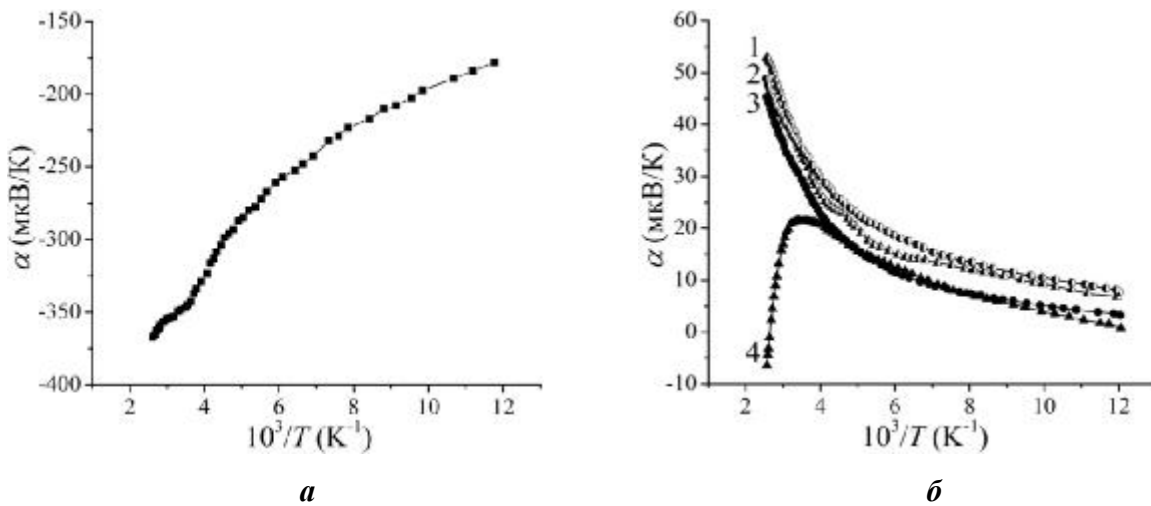


Fig. 4. Temperature dependence of thermo-e.m.f. $\alpha (1/T)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$:
 a - $x = 0$; b - 1 - $x = 0.10$, 2 - $x = 0.07$, 3 - $x = 0.03$, 4 - $x = 0.01$.

електронів за двома механізмами: (1) – зменшення числа донорів, коли атоми Ni покидають позицію 4a атомів Hf («заліковування» дефектів донорної природи [6]) та (2) – виморожування вільних електронів в акцепторну зону, генеровану при зайнятті атомами Tm позиції атомів Hf. Так, введення найменшої концентрації Tm ($x = 0,01$) за температури 80 K супроводжується зменшенням значень питомого електроопору від $\rho(x = 0) = 1029,1$ мкОм·м до $\rho(x = 0,01) = 902,32$ мкОм·м та $\rho(x = 0,03) = 169,31$ мкОм·м.

Якби концентрація уведених акцепторів була меншою, або концентрація вільних електронів була більшою, ми спостерігали би ріст значень $\rho(x)$ через зменшення числа вільних електронів у напівпровіднику *n*-типу при легуванні акцепторами. Однак, при введенні найменшої в експерименті концентрації атомів Tm отримуємо напівпровідник діркового типу провідності. У свою чергу, максимум на залежності $\rho(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, $x \geq 0,01$, за температур $T \geq 160$ K (рис. 5) показує, що рівень Фермі ϵ_F дрейфує до середини забороненої зони ϵ_g ,

що супроводжується збільшенням числа вільних електронів за невідомим досі механізмом, що змінює ступінь компенсації напівпровідника.

Для випадків $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, $x = 0,02 - 0,10$, додатні значення коефіцієнта термо-ерс за низьких температур вказують, що концентрація генерованих дефектів акцепторної природи є більшою, ніж донорних, а рівень Фермі ϵ_F фіксується домішковою акцепторною зоною. Доказом того, що ϵ_F рухається у напрямі валентної зони $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ при збільшенні концентрації атомів Tm, є поведінка залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ (рис. 5). Так, значення коефіцієнта термо-ерс при 80 K змінюються від значень $\alpha(x=0) = -178,1$ мкВК⁻¹ до $\alpha(x = 0,01) = 0,82$ мкВК⁻¹ та $\alpha(x = 0,03) = 6,82$ мкВК⁻¹, що вказує на зміну типу основних носіїв струму від електронів, при $x = 0$, до дірок, при $x \geq 0,01$. Тепер високотемпературна активаційна ділянка на залежностях $\ln \rho(1/T)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, $x = 0,02 - 0,10$ (рис. 3) є проявом термічного закиду дірок з рівня Фермі ϵ_F , що фіксується акцепторною зоною, у валентну зону, збільшуючи число вільних дірок.

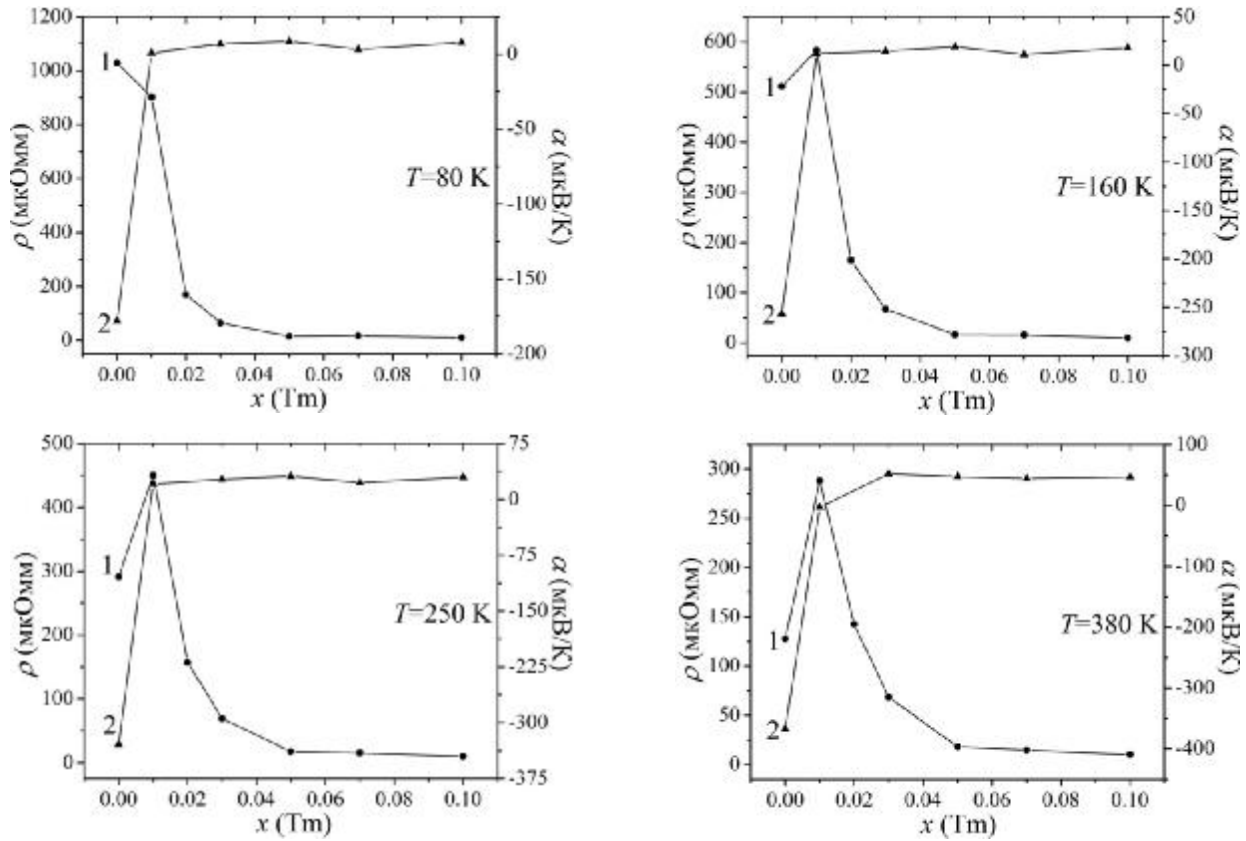


Fig. 5. Change the values of electrical resistivity $\rho(x)$ (1) and coefficient of thermal-e.m.f. $a(x)$ (2) of the $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ at different temperatures.

Натомість, металічний хід залежності $\ln\rho(1/T)$ за високих температур та додатні значення коефіцієнта термо-ерс для $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, $x = 0,10$, вказують, що рівень Фермі ε_F перетнув валентну зону: відбувся перехід провідності діелектрик-метал [9]. Однак, за $T < 250$ K стрибковий механізм електропровідності вказує на вихід рівня Фермі ε_F із валентної зони у заборонену зону, що є можливим лише за умови появи донорів за невідомим механізмом, які компенсують наявні у кристалі акцептори.

Таким чином, аналіз характеру зміни значень температурних та концентраційних залежностей питомого опору та коефіцієнта термо-ерс $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ вказує на наявність складного механізму генерування структурних дефектів як акцепторної природи при зайнятті атомами Tm позиції 4a атомів Hf, так і донорної природи за невідомим механізмом.

Проведемо тепер аналіз зміни значень енергетичних характеристик $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, отриманих з температурних залежностей питомого опору $\ln\rho(1/T)$ (рис. 3) та коефіцієнта термо-ерс $a(1/T)$ (рис. 4). З рис. 6a видно, що в $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ при збільшенні концентрації акцепторів зменшуються значення енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ від значення 81,3 меВ (для $x = 0$) до нуля ($x = 0,10$). Зазначимо, що значення енергії $\varepsilon_1^p(x)$ для напівпровідника $n\text{-HfNiSn}$ відображає енергетичну щілину між положенням рівня Фермі ε_F та краєм зони провідності, а в $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ для найменшої концентрації Tm і усіх подальших відображає енергетичну щілину між рівнем Фермі ε_F та валентною зоною.

Нами обчислено швидкості дрейфу рівня Фермі

ε_F до валентної зони на ділянках концентрацій $x = 0 - 0,03$ та $x = 0,03 - 0,10$. Виявилось, що на ділянці $x = 0 - 0,03$ швидкість дрейфу становить $\Delta\varepsilon_F/\Delta x = 22,6$ меВ/%Tm, а на ділянці $x = 0,03 - 0,10 - \Delta\varepsilon_F/\Delta x = 2,3$ меВ/%Tm. Виникає запитання, що є причиною суттєвої відмінності швидкості руху рівня Фермі до валентної зони при збільшенні концентрації атомів Tm? Окрім того, у досліджених зразках концентрація акцепторної домішки Tm збільшувалася за лінійним законом, що зумовлює збільшення концентрації структурних дефектів акцепторної природи за таким же законом. У такому разі, чому трафік рівня Фермі ε_F при його дрейфі до валентної зони не є лінійним? Що «тормозить» такий рух, причому чим більшою є концентрація уведених акцепторів тим швидкість руху рівня Фермі ε_F є меншою? З основ фізики напівпровідників відомо, що це можливе за умови генерування донорів за невідомим механізмом, концентрація яких наростає при збільшенні вмісту Tm.

Далі, якщо порівняти швидкість руху рівня Фермі ε_F до валентної зони, отриману з розрахунків DOS для упорядкованого варіанту структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ (рис. 2), коли генеруються лише дефекти акцепторної природи, з результатами експериментальних досліджень (рис. 6a), то в експерименті вона менша у $\sim 2,5$ рази. Оскільки положення рівня Фермі ε_F відображає співвідношення у напівпровіднику донорів та акцепторів (ступінь компенсації), то знову напрошується висновок про наявність у твердому розчині $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ донорів невідомого походження.

З іншого боку, якщо у кристалі одночасно генеруються з різною швидкістю структурні дефекти донорної та акцепторної природи, що приводить до зміни ступеню компенсації напівпровідника, то це повинно знайти своє відображення у зміні амплітуди модуляції $\varepsilon_1^a(x)$ зон неперервних енергій сильнолегованого та компенсованого напівпровідника [2, 9]. Причому зміна значень $\varepsilon_1^a(x)$ повинна змінюватися за законом, який відображає співвідношення в напівпровіднику іонізованих акцепторів та донорів. Можемо бачити (рис. 6б), що у випадку n -HfNiSn амплітуда модуляції становить $\varepsilon_1^a(x=0) = 50,9$ меВ. Уведення у напівпровідник електронного типу провідності найменшої концентрації домішки Tm ($x = 0,01$) приводить до стрімкого збільшення ступеню компенсації, на що вказує значення амплітуди модуляції $\varepsilon_1^a(x=0,01) = 80,5$ меВ, а дірки стають основними носіями струму.

Легування тепер напівпровідника p -Hf_{1-x}Tm_xNiSn, $x = 0,01$, акцепторною домішкою Tm зменшує ступінь компенсації, тобто число іонізованих акцепторів набагато переважає концентрацію донорів, що знаходить своє відображення у зменшенні значень амплітуди модуляції до $\varepsilon_1^a(x=0,03) = 23,1$ меВ, а на залежності $\varepsilon_1^a(x)$ виникає

максимум. Зрозуміло, що подальше легування напівпровідника діркового типу провідності акцепторною домішкою буде лише зменшувати ступінь компенсації, а значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій також будуть зменшуватися (рис. 6б). Оскільки у напівпровіднику p -Hf_{1-x}Tm_xNiSn, де дірки є основними носіями струму, концентрація акцепторів наростає за лінійним законом, то логічно очікувати такого ж зменшення значень $\varepsilon_1^a(x)$. Однак, зміна значень залежності $\varepsilon_1^a(x)$ (рис. 6б) для випадків $x > 0,01$ нагадує зміну значень $\varepsilon_1^p(x)$ (рис. 6а), що також свідчить про одночасне генерування у кристалі акцепторів та донорів за невідомим механізмом.

Характер зміни значень енергії активації стрибкової провідності $\varepsilon_3^p(x)$ та енергії активації $\varepsilon_3^a(x)$ Hf_{1-x}Tm_xNiSn (рис. 6) також вказують на генерування у кристалі дефектів донорної природи. Дійсно, монотонне збільшення числа дефектів акцепторної природи у напівпровіднику діркового типу провідності повинно привести до зменшення значень енергії активації стрибкової провідності $\varepsilon_3^p(x)$ за таким же законом, оскільки зменшиться радіус локалізації електрона. Однак, як видно з рис. 6а, швидкість зменшення значень $\varepsilon_3^p(x)$ є різною на ділянках $x = 0 - 0,03$ та при $x > 0,03$. Така поведінка

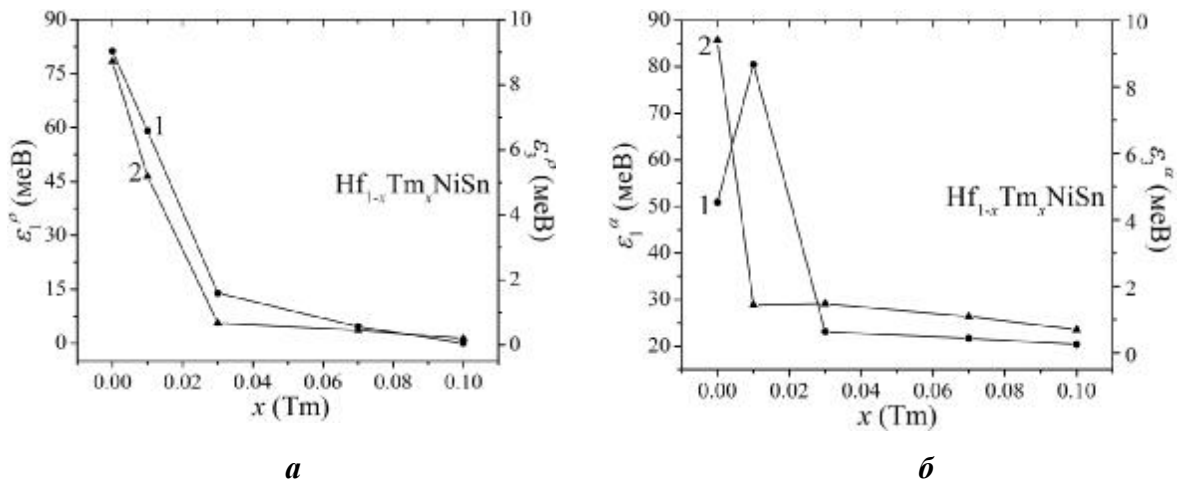


Fig. 6. Change the values of activation energy $\varepsilon_1^p(x)$ (1) і $\varepsilon_3^p(x)$ (2) (a) та $\varepsilon_1^a(x)$ (1) і $\varepsilon_3^a(x)$ (2) (б) Hf_{1-x}Tm_xNiSn.

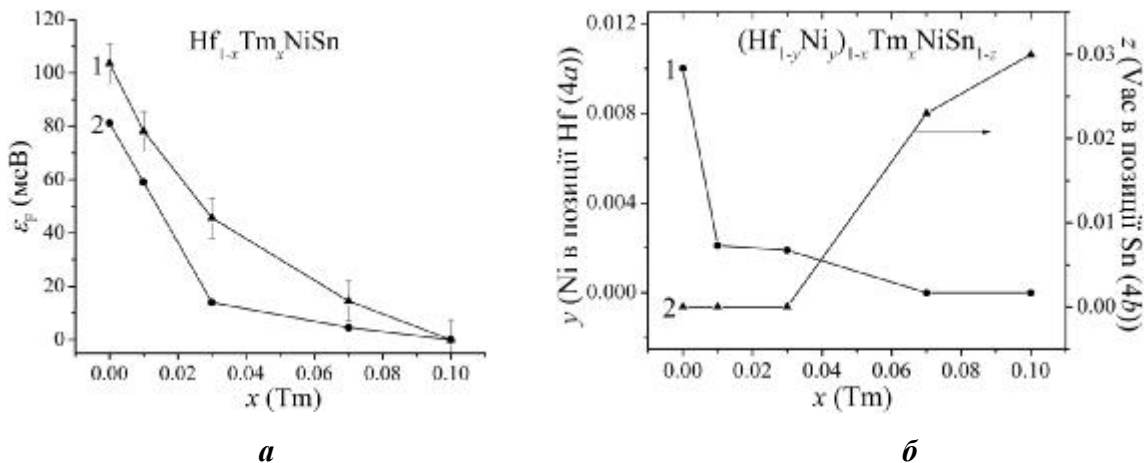


Fig. 7. Calculated (1) and experimental (2) data of the depth of Fermi level $\varepsilon_F(x)$ (a) and dynamic changes in the concentration of atoms Ni in position Hf (1) and vacancies in position Sn (2) (b) for the Hf_{1-x}Tm_xNiSn.

енергії активації $\varepsilon_3^p(x)$ є можливою лише за умови появи донорів, які «тормозять» зменшення радіусу локалізації електрона та швидкість зменшення довжини стрибка [9]. Характер зміни значень амплітуди модуляції дрібномасштабної флуктуації $\varepsilon_3^a(x)$ (рис. 6б) подібний до такого для $\varepsilon_3^p(x)$ (рис. 6а), що можливе лише за умови генерування у напівпровідниковому твердому розчині $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, поряд з акцепторами, донорів, що змінює ступінь компенсації.

Таким чином, результати кінетичних досліджень $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ вказують на складний механізм одночасного генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які не були ідентифіковані структурними дослідженнями, оскільки їхня концентрація лежить за межами точності рентгенівських методів.

V. Уточнення кристалічної та електронної структур $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$

Оскільки до кінця незрозумілий механізм генерування дефектів різної природи у реальному кристалі $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, вирішимо зворотню задачу. Відомо, що для розрахунку енергії електрона у

першій зоні Бріллюена необхідно знати просторове розташування атомів (або їхню відсутність – вакансії) у вузлах елементарної комірки. З іншого боку, найменші зміни структури кристалу змінюють його локальну симетрію та густину електронних станів. У такому разі *адекватність* результатів розрахунку розподілу густини електронних станів DOS та результатів експериментальних досліджень *за замовчуванням* передбачає, що модель структури речовини у повній мірі відображає просторове розташування атомів у кристалі. А тому результати розрахунку електронної структури у співставленні з результатами досліджень фізичних властивостей дають можливість отримати інформацію про реальну структуру кристалу, недоступну при використанні рентгенівських методів.

Використовуючи прив'язку до числових значень енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі ε_F на край валентної зони $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ шукали ступінь компенсації (співвідношення структурних дефектів акцепторної та донорної природи), яка забезпечить експериментально встановлену швидкість руху рівня Фермі ε_F , показано на рис. 7а, крива 2.

Розрахунки DOS проведені для різних варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки, так і ступеню зайнятості усіх

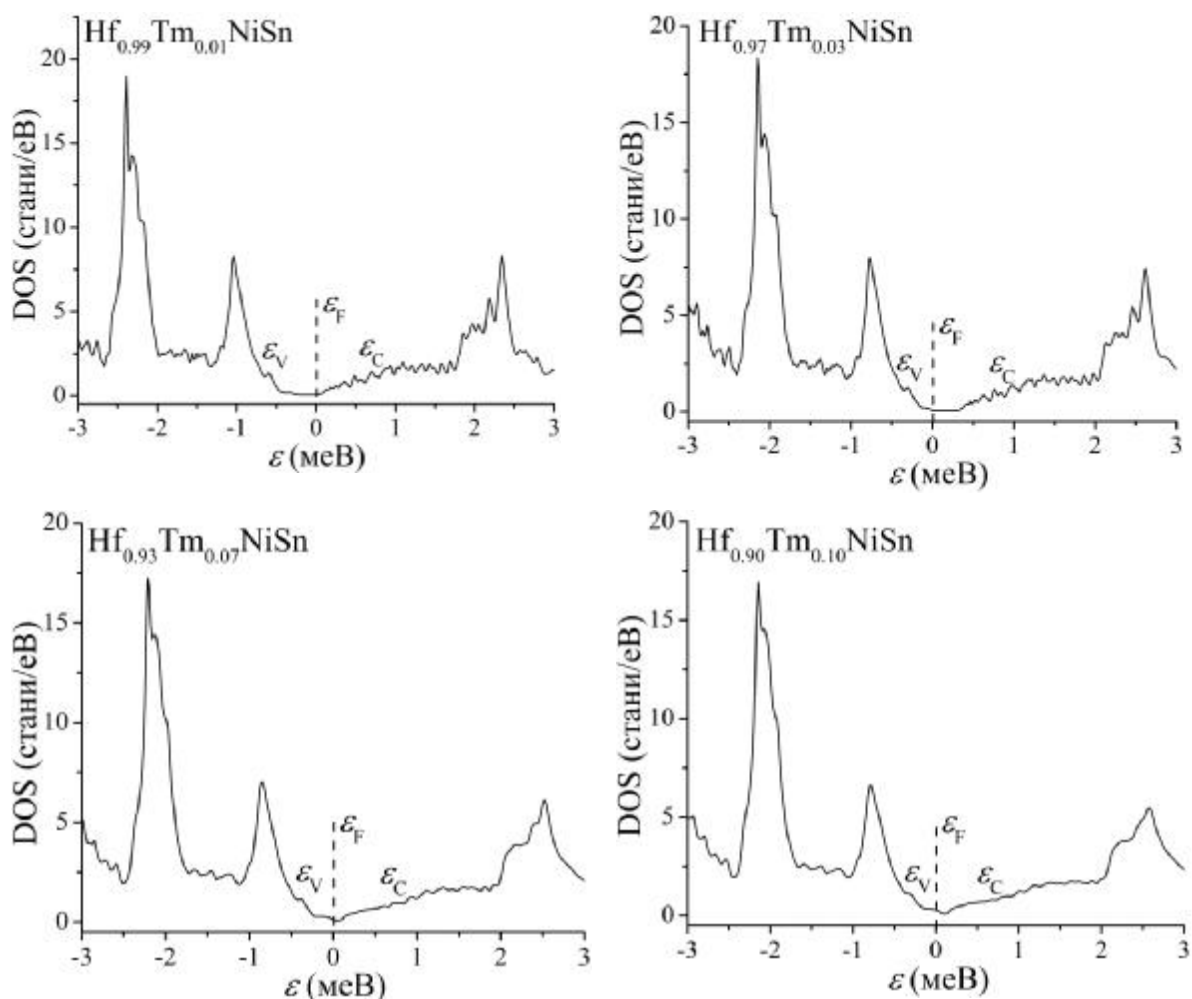


Fig. 8. Calculation of the electron density of states DOS considering changes in the concentration of Ni atoms in position Hf, and vacancies in positions Sn for $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$.

кристалографічних позицій $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ власними або чужими атомами. Виявилось, що найбільш прийнятним є варіант просторового розташування атомів в упорядкованій, однак сильно деформованій кристалічній структурі, в якій відбулися наступні зміни:

а) генерування у кристалографічній позиції $4a$ структурних дефектів акцепторної природи при заміщенні атомів Hf на атоми Tm, а формула має вигляд $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$;

б) упорядкування кристалічної структури приводить до зменшення числа структурних дефектів донорної природи (y), оскільки атоми Ni покидають позицію атомів Hf ($4a$), а формула твердого розчину набере вигляду $(\text{Hf}_{1-y}\text{Ni}_y)_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$;

в) поява та збільшення числа вакансій (z) у позиції атомів Sn ($4b$), а тому остаточний варіант формули твердого розчину має вигляд $(\text{Hf}_{1-y}\text{Ni}_y)_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}_{1-z}$.

Динаміка зміни концентрації вакансій у позиції $4b$ атомів Sn у $(\text{Hf}_{1-y}\text{Ni}_y)_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}_{1-z}$ зображена на рис. 7б. Розрахована на цій основі динаміка руху рівня Фермі ε_F у напрямі валентної зони показана на рис. 7а, крива 1, яка є близькою до такої, отриманої з високотемпературних ділянок залежностей $\ln\rho(1/T)$ (рис. 3). З іншого боку, враховуючи значний атомний радіус атомів Sn ($r_{\text{Sn}} = 0,162$ нм), поява вакансій у позиції $4b$ атомів Sn приведе до суттєвої деформації кристалічної ґратки $(\text{Hf}_{1-y}\text{Ni}_y)_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}_{1-z}$ і, як наслідок, при певних концентраціях домішкових атомів Tm ($x > 0,40$) порушиться стабільність структури через її сильну деформацію, що пояснює обмежену розчинність Tm, отриману як експериментальними дослідженнями (рис. 1а), так і прогнозовану розрахунками зміни значень вільної енергії ΔG $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ (рис. 1б).

На основі отриманих знань про механізми генерування структурних дефектів у напівпровідниковому твердому розчині $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, що визначають його електронну структуру, проведено розрахунок густини електронних станів DOS (рис. 8).

Показана на рис. 8 модель електронної структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ адекватно відображає наявну у напівпровідниковому твердому розчині ступінь компенсації. Як можна бачити, рівень Фермі ε_F повільно дрейфує у напрямі валентної зони, що спричинено одночасним генеруванням у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи, причому, як видно з рис. 7б, швидкість генерування донорів (нахил кривої 2) наростає при збільшенні концентрації уведених атомів Tm.

На рис. 9 приведено, на нашу думку, найбільш переконливий результат, який підтверджує висновок про генерування у кристалі структурних дефектів донорної природи у результаті виникнення вакансій у позиції $4b$ атомів Sn. Було проведено розрахунок зміни значень густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ як для упорядкованого варіанту структури, так і з урахуванням зміни концентрації атомів Ni у позиції $4a$ атомів Hf та вакансій у позиції $4b$ атомів Sn (рис. 9). Можемо бачити, що для упорядкованого варіанту структури (рис. 9, крива 1)

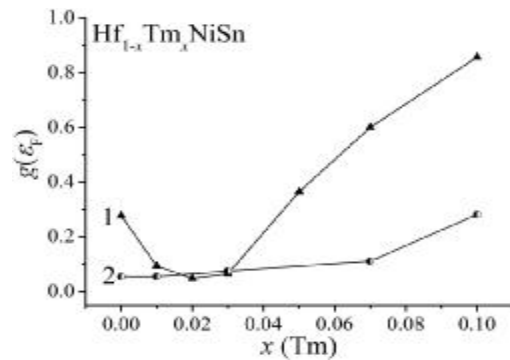


Fig. 9. Calculation of changes in the values of density of states at the Fermi level $g(\varepsilon_F)$ for $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$: 1 - for ordered structure; 2 - taking into account changes in the concentration of atoms Ni in position Hf, and vacancy in position Sn.

мінімум на залежності $g(\varepsilon_F)$ пов'язаний з дрейфом рівня Фермі ε_F від краю зони провідності до середини забороненої зони, яку перетне при $x \approx 0,02$, а за концентрацій $x \geq 0,04$ рівень Фермі знайде у валентну зону.

Однак, якщо при розрахунку DOS врахувати зміни концентрації атомів Ni у позиції Hf та вакансій у позиції Sn, то зміна значень густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ практично абсолютно співпадає з результатами експериментальних досліджень. Дійсно, як можна бачити з рис. 9, крива 2, густина станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ незначно змінюється на ділянці концентрацій $x = 0 - 0,07$, поки рівень Фермі ε_F знаходиться у забороненій зоні. І лише при перетині рівнем Фермі ε_F краю валентної зони за $x = 0,10$ має місце збільшення значень $g(\varepsilon_F)$, що узгоджується з основними поняттями фізики напівпровідників.

Таким чином, у результаті комплексного дослідження структурних, енергетичних та кінетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ встановлено природу механізмів генерування структурних дефектів, що супроводжується зміною ступеню компенсації напівпровідника та ширини забороненої зони, суть яких в одночасному зменшенні та ліквідації структурних дефектів донорної природи у результаті витіснення $\sim 1\%$ атомів Ni з позиції Hf ($4a$), генерування структурних дефектів акцепторної природи при заміщенні атомів Hf у позиції $4a$ атомами Tm та генерування дефектів донорної природи у вигляді вакансій у позиції атомів Sn ($4b$).

Робота виконана у рамках грантів НАН і МОН України, № 0113U007687 і № 0114U005464.

Ромака Л.П. - к.х.н., доцент, провідний науковий співробітник;

Крайовський В.Я. - к.т.н., доцент, проректор Національного університету "Львівська політехніка";

Ромака В.В. - к.х.н., докторант;

Рогль П.-Ф. (Rogl Peter-Franz) - доктор фізики, професор Інституту фізичної хімії;

Стадник Ю.В. - к.х.н., провідний науковий співробітник;

Горинь А.М. - к.х.н., старший науковий співробітник.

- [1] V.V. Romaka, L.P. Romaka, V.Ja. Krajovskij, Ju.V. Stadnik, Stanidi ridkisnozemel'nih ta perehidnih metaliv (L'vivs'ka politehnika, L'viv, 2015).
- [2] V.A. Romaka, V.V. Romaka, Ju.V. Stadnik, Intermetalichni napivprovodniki: vlastivosti ta zastosuvannja (L'vivs'ka politehnika, L'viv, 2011).
- [3] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G.P. Meisner, Phys. Rev. B 59(13), 8615 (1999).
- [4] S.R. Culp, S.J. Poon, N. Hickman, T.M. Tritt, J. Blumm, Appl. Phys. Letters 88(16), 042106 (2006).
- [5] G.S. Nolas, J. Poon, M. Kanatzidis, MRS Bulletin 31(3), 199 (2006).
- [6] V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, V. Krayovsky, Intermetallics 35, 45 (2013).
- [7] V.A. Romaka, P. Rogl, V.V. Romaka, D. Kaczorowski, Yu.V. Stadnyk, R.O. Korh, V.Yu Krajovskii. and T.M. Kovbasyuk, Semiconductors 49(3), 290 (2014).
- [8] Termoelektrika (u druci)
- [9] B.I. Shklovskij, A.L. Jefros, Jelektronnye svojstva legirovannyh poluprovodnikov (Nauka, Moskva, 1979).
- [10] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7, 378-381, 118 (2001).
- [11] M. Schruter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G. Reddy, Phys. Rev. 52, 188 (1995).
- [12] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams, Calculated electronic properties of metals (Pergamon Press, NY, 1978).
- [13] V.A. Romaka, D. Fruchart, E.K. Hlil, R.E. Gladyshevskii, D. Gignoux, V.V. Romaka, B.S. Kuzhel, and R.V. Krayjvskii, Semiconductors 44(3), 293 (2010).
- [14] V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, V.V. Romaka, D. Fruchart, Yu.K. Gorelenko, V.F. Chekurin and A.M. Horyn, Semiconductors 41(9), 1041 (2007).

L.P. Romaka¹, V.V. Romaka², V.Ya. Krayovskyy², Yu.V. Stadnyk¹,
P.-F. Rogl³, A.M. Horyn¹

Investigation of Crystal and Electronic Structures Features of Hf_{1-x}Tm_xNiSn Semiconductor Solid Solution

¹Ivan Franko National University of Lviv, 6, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine,
e-mail: romakal@franko.lviv.ua;

²National University "Lvivska Politehnika", 12, S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine;

³Universität Wien, 42, Währinger Str., Wien, A-1090, Österreich;

The features of structural, energy state and electrokinetic characteristics were investigated for Hf_{1-x}Tm_xNiSn solid solution in the range: $T = 80 - 400$ K, $x = 0 - 0.40$. It was confirmed partly disorder crystal structure of HfNiSn compound as a result of occupation in the 4a crystallographic site of Hf ($5d^26s^2$) atoms by Ni ($3d^84s^2$) ones up to ~ 1 % that generates in the crystal structural defects of donor nature. It was shown that introduction of Tm atoms ordered crystal structure ("healing" of structural defects). It was established mechanisms of simultaneous generation of structural defects as acceptors by substitution of Hf ($5d^26s^2$) by Tm ($4f^135d^06s^2$) atoms, and the donor nature defects as a result of the appearance of vacancies in the Sn (4b) atoms sites, which determines the mechanisms of conductivity for Hf_{1-x}Tm_xNiSn.

Keywords: crystal and electronic structures, conductivity, thermopower coefficient.