

Л. Ромака¹, Ю. Стадник¹, В.А. Ромака², А. Горинь¹, І. Романів¹,
В. Крайовський², С. Дубельт²

Синтез, структурні, електротранспортні та енергетичні характеристики твердого розчину $ZrNi_{1-x}V_xSn$

¹Львівський національний університет ім. І.Франка, Львів, 79005, Україна, e-mail: lyubov.romaka@gmail.com;
²Національний університет "Львівська політехніка", Львів, 79013, Україна, e-mail: vromaka@lp.edu.ua

Зразки твердого розчину $ZrNi_{1-x}V_xSn$ ($x = 0 - 0,10$) на основі напів-Гейслерої фази $ZrNiSn$ (структурний тип $MgAgAs$) синтезовано методом електродугового плавлення з гомогенізувальним відпалюванням за температури 1073 К. Електрокінетичні та енергетичні характеристики напівпровідникового твердого розчину $ZrNi_{1-x}V_xSn$ досліджено в інтервалі температур $T = 80 - 400$ К. На основі аналізу поведінки кінетичних та енергетичних характеристик, зокрема, швидкості руху рівня Фермі $\Delta\varepsilon_F/\Delta x$ $ZrNi_{1-x}V_xSn$, зроблено припущення про одночасне генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Встановлення механізмів генерування донорів вимагає додаткових досліджень.

Ключові слова: електропровідність, коефіцієнт термо-ерс, рівень Фермі.

Стаття постуила до редакції 06.08.2019; прийнята до друку 15.09.2019.

Вступ

Одним з методів оптимізації термоелектричних характеристик матеріалів є легування інтерметалічних напівпровідникових сполук зі структурою типу $MgAgAs$ (напів-Гейслерої фази) різного типу домішками в усіх трьох кристалографічних позиціях вихідної структури. Серед напівпровідникових фаз, запропонованих для отримання термоелектричних матеріалів, інтенсивно досліджуються матеріали на основі напів-Гейслерої фази $ZrNiSn$ [1-5].

Дослідження кристалічної та електронної структур, кінетичних, енергетичних та магнітних характеристик напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}V_xNiSn$, отриманого введенням атомів V ($3d^34s^2$) у структуру напів-Гейслерої фази $ZrNiSn$ шляхом заміщення у позиції $4a$ атомів Zr ($4d^25s^2$), дозволили встановити, що домішкові атоми V також одночасно заміщають у позиції $4c$ атоми Ni ($3d^84s^2$) [6,7]. Як результат, у напівпровідниковому матеріалі $Zr_{1-x}V_xNiSn$ одночасно генеруються структурні дефекти донорної (V володіє більшим числом d -електронів, ніж Zr) та акцепторної (у Ni більше $3d$ -електронів, ніж у V) природи. При цьому, у забороненій зоні $Zr_{1-x}V_xNiSn$ з'являються енергетичні

стани домішкових донорної ε_D^2 та акцепторної ε_A^1 зон (донорно-акцепторні пари), які визначають механізми електропровідності напівпровідника.

Дані висновки базуються, з одного боку, на результатах експериментальних досліджень температурних та концентраційних залежностей питомого опору $\rho(T,x)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$, з іншого – на результатах моделювання електронної структури та вибору такого її варіанту, коли результати розрахунку поведінки рівня Фермі ε_F , питомого опору $\rho(T,x)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ у межах похибки узгоджуються з експериментально отриманими залежностями.

Найбільш переконливим аргументом на користь одночасного генерування у кристалі $Zr_{1-x}V_xNiSn$ донорно-акцепторних пар були результати поведінки рівня Фермі ε_F . Виявилось, що швидкість руху рівня Фермі ε_F до зони провідності ε_C не є однаковою за різних концентрацій V. На ділянці концентрацій $x = 0 - 0,01$ рівень Фермі ε_F рухався до рівня протікання зони провідності ε_C зі швидкістю $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 77,8$ мєВ/%V і наблизився на відстань 19,8 мєВ. Однак, за більших концентрацій V спостерігалось стрімке зменшення швидкості такого руху, зокрема, на ділянці концентрацій $x = 0,01 - 0,03$ вона становила $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 2,2$ мєВ/%V, а на ділянці $x = 0,03 - 0,10$ зменшувалась до $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 0,7$ мєВ/%V.

Оскільки концентрація атомів V, які повинні генерувати донори, уводиться у сполуку $ZrNiSn$ за лінійним законом, то за таким же законом мав би рухатися рівень Фермі ε_F до рівня протікання зони провідності ε_C $Zr_{1-x}V_xNiSn$. Аналіз результатів дослідження [6, 7] засвідчив, що єдиною причиною «гальмування» руху рівня Фермі ε_F є одночасне з донорами генерування в твердому розчині $Zr_{1-x}V_xNiSn$ структурних дефектів акцепторної природи за механізмом, опишемо вище.

У даному контексті логічно отримати відповідь на питання, а як будуть себе поводити атоми V у структурі напів-Гейслерої фази $ZrNiSn$, якщо їхнє введення здійснюється шляхом заміщення у позиції 4c атомів Ni, що мало би привести до генерування у $ZrNi_{1-x}V_xSn$ структурних дефектів акцепторної природи? Чи буде за цих умов енергетично можливим займати атомам V кристалографічну позицію 4a атомів Zr, генеруючи при цьому структурні дефекти донорної природи? Така постановка задачі для напівпровідникового твердого розчину $ZrNi_{1-x}V_xSn$ є дзеркальною до вже дослідженого випадку твердого розчину $Zr_{1-x}V_xNiSn$ [6, 7].

I. Методики дослідження

Зразки твердого розчину $ZrNi_{1-x}V_xSn$ ($x = 0 - 0,10$) синтезовано шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів в електродуговій печі в інертній атмосфері (Ti в якості геттера). Для надання сплавам рівноважного стану проводили гомогенізувальне відпалювання впродовж 720 год за температури 1073 K з наступним гартуванням у холодній воді. Хімічний та фазовий склад зразків контролювали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДПС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом-мікроаналізатором РЭММА-102-02. Розрахунок кристалографічних параметрів проводили за масивами дифракційних даних (дифрактометр DRON-4.0, FeKa-випромінювання) з використанням пакету програм Fullprof Suite [8]. Розрахунки електронної структури проводились методами Корінгі-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [9] з використанням обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [10,11]. Положення рівня Фермі ε_F проведено з точністю ± 8 меВ. Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого електроопору (ρ), коефіцієнта термо-ерс (α) відносно міді $ZrNi_{1-x}V_xSn$ за температур $T = 80 - 400$ K та концентрацій $N_A^V \approx 1,9 \cdot 10^{20}$ см⁻³ ($x = 0,01$) ÷ $1,9 \cdot 10^{21}$ см⁻³ ($x = 0,10$).

II. Дослідження кристалічної та електронної структур $Zr_{1-x}V_xNiSn$

Рентгеноструктурні дослідження напівпровідникового твердого розчину $ZrNi_{1-x}V_xSn$ показали, що отримані дифрактограми зразків

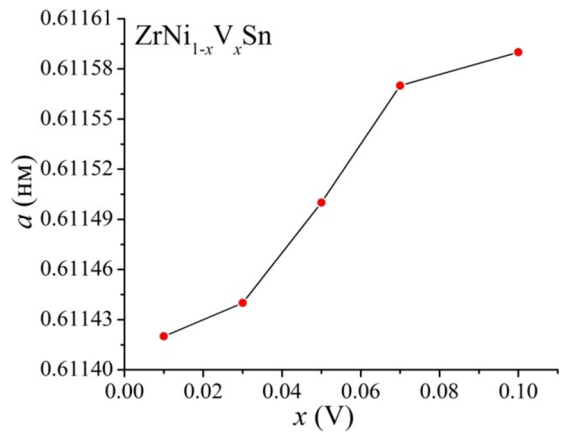


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $ZrNi_{1-x}V_xSn$.

індексуються у структурному типі MgAgAs [12] і на них відсутні відбиття, що належать іншим фазам. У свою чергу, дослідження елементного складу поверхні зразків встановило їхню відповідність складу шихти.

A priori, якщо у $ZrNi_{1-x}V_xSn$ відбувається заміщення у кристалографічній позиції 4c атомів Ni ($r_V = 0,124$ нм) на атоми V ($r_V = 0,134$ нм), очікуваним було збільшення значень періоду елементарної $a(x)$, оскільки атомний радіус V є більшим, ніж Ni. Саме таку загальну тенденцію до зростання значень $a(x)$ $ZrNi_{1-x}V_xSn$ демонструють результати експериментальних досліджень, показані на рис. 1. Однак, хід залежності $a(x)$ $ZrNi_{1-x}V_xSn$ за різних концентрацій атомів V є різним. Так, швидкість зміни значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $ZrNi_{1-x}V_xSn$ (кут нахилу залежності $a(x)$) на ділянках концентрацій $x = 0,01 \div 0,03$ та $x = 0,07 \div 0,10$ є близькою, однак значно меншою, ніж на ділянці $x = 0,03 \div 0,07$. Така поведінка періоду елементарної комірки $a(x)$ $ZrNi_{1-x}V_xSn$ дає підстави *припустити*, що домішкові атоми V, введені у матрицю напів-Гейслерої фази $ZrNiSn$, можуть також частково займати інші кристалографічні позиції, зокрема, позицію 4a атомів Zr [6,7]. Враховуючи менший атомний радіус V порівняно з Zr ($r_{Zr} = 0,160$ нм), часткове зайняття атомами V кристалографічної позиції 4a атомів Zr може зменшити інтегральний показник швидкості зміни значення періоду елементарної комірки $a(x)$ $ZrNi_{1-x}V_xSn$. Дане припущення може знайти своє підтвердження (або заперечення) за результатами електрокінетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину.

Уточнення кристалічної структури $ZrNi_{1-x}V_xSn$ методом порошку не дозволило однозначно встановити ступінь її упорядкованості. Нагадаємо, що попередні дослідження [6, 7] показали, що структура твердого розчину $Zr_{1-x}V_xNiSn$ є неупорядкованою через одночасне часткове заміщенням також атомів Ni. Подібної поведінки ми вправі очікувати і у випадку введення атомів V у структуру сполуки $ZrNiSn$ шляхом заміщення атомів Ni. У разі заміщення атомів Ni ($3d^8 4s^2$) у

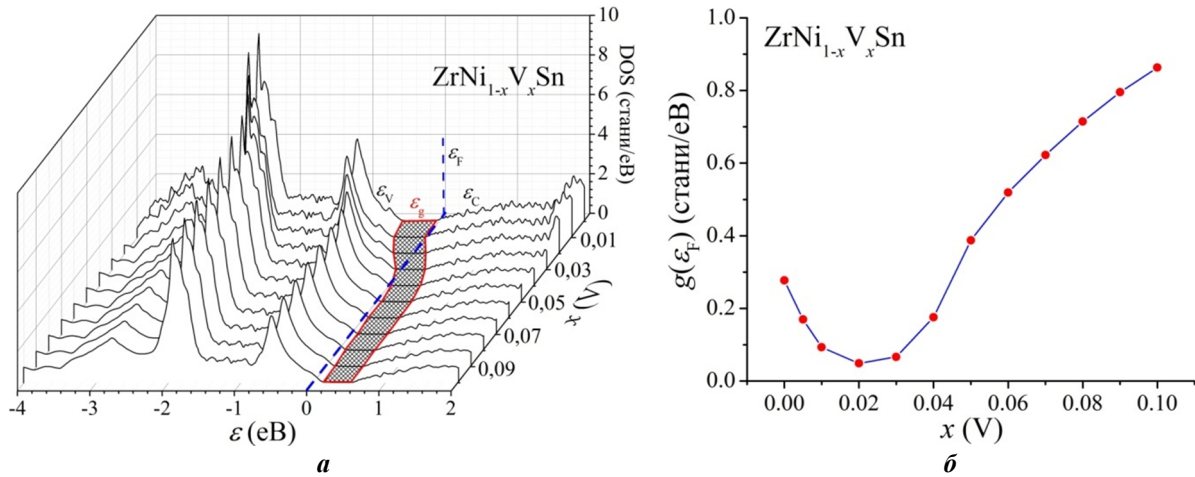


Рис. 2. Зміна значень розподілу густини електронних станів DOS (**a**) та густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ (**б**) у твердому розчині заміщення $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ (випадок заміщення атомів Ni на атоми V).

кристалграфічній позиції $4c$ на атоми V ($3d^34s^2$) у напівпровідниковому твердому розчині $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ повинні генеруватися структурні дефекти акцепторної природи, оскільки атом V володіє меншим числом $3d$ -електронів, ніж Ni. Це приведе до появи у забороненій зоні $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ енергетичних станів домішкової акцепторної зони ε_A^1 , а за значних концентрацій атомів V електропровідність напівпровідника визначатимуть вільні дірки, що має супроводжуватися в експерименті додатними значеннями коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$.

Натомість, за умови часткового зайняття атомами V кристалграфічної позиції $4a$ атомів Zr ($4d^25s^2$) у кристалі будуть також генеруватися структурні дефекти донорної природи, оскільки у V більше d -електронів. Це приведе до появи енергетичних рівнів домішкової донорної зони ε_D^2 і спричинить реалізацію у $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ змішаної провідності за участю донорно-акцепторних пар [13]. При цьому знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ та тип основних носіїв струму визначатиме співвідношення концентрацій генерованих у напівпровіднику структурних дефектів акцепторної та донорної природи.

Ймовірним є і третій варіант поведінки домішкових атомів V у структурі $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$. Він полягає у можливому частковому зайнятті атомами V тетраедричних пустот структури, які складають $\sim 24\%$ від загального, незайнятого атомами об'єму елементарної комірки [14]. При цьому, як показано у роботах [6,7], у кристалі генеруватимуться також структурні дефекти донорної природи, а отримані зразки $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ будуть сильно легованими та сильно компенсованими напівпровідниками (СЛСКН) [15].

Можемо констатувати, що структурні дослідження $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ в принципі не дозволили встановити ту чи іншу кількість атомів, або їхню статистичну суміш, у конкретній кристалграфічній позиції. Дана інформація знаходиться за межами точності рентгеноструктурного методу дослідження. Ми можемо лише на якісному рівні давати оцінку зайнятості кристалграфічних позицій сполуки

певним сортом атомів. У той же час, поєднання результатів структурних досліджень з електрофізичними дозволяє звзити варіантність зайняття конкретної кристалграфічної позиції певним сортом атомів або статистичною сумішшю атомів. Здійснений на цій основі розрахунок електронної структури сполуки твердого розчину та його співставлення з результатами фізичних досліджень дозволяє вибрати результат розрахунків, отриманий для конкретної комірки Вігнера-Зейтца, яка за своєю суттю є оберненою до реального кристалу. Таким чином, результати розрахунку електронної структури у поєднанні з результатами фізичних властивостей кристалу дозволяють отримати інформацію про структуру кристалу, яка є недоступною при використанні рентгеновських методів.

Для моделювання механізмів електропровідності у твердому розчині $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$, поведінки рівня Фермі ε_F , густини електронних станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$, ширини забороненої зони ε_g тощо розраховано густину електронних станів (DOS) (рис. 2, a). Першою ітерацією при розрахунку електронної структури $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ були розрахунки розподілу густини електронних станів (DOS) для випадку упорядкованої кристалічної структури у припущенні, що атоми V займають лише кристалграфічну позицію $4c$ атомів Ni (рис. 2, a). Результати розрахунку DOS для випадку упорядкованої кристалічної структури $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ є прогнозованими і передбачають плавний дрейф рівня Фермі ε_F від краю зони провідності ε_C через заборонену зону ε_g до валентної зони ε_V , яку перетне за $x \approx 0,04$, що ілюструє рис. 2, a.

Результат дрейфу рівня Фермі ε_F від зони провідності ε_C до валентної зони ε_V показує динаміку зміни концентрації електронів та дірок в $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$. Так, за концентрацій $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$, $x < 0,02$, коли рівень Фермі ε_F знаходиться між дном зони провідності ε_C та серединою забороненої зони ε_g , основними носіями електричного струму є електрони. У такому разі, легування напівпровідника $n\text{-ZrNiSn}$ електронного типу провідності

найменшими концентраціями акцепторів буде супроводжуватися збільшенням ступеню компенсації [14, 15], а в експерименті це мало би проявитися ростом значень амплітуди великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій ε_1^a . У той же час, за концентрацій $x > 0.02$ і аж до перетину рівнем Фермі ε_F стелі валентної зони ε_V дірки є основними носіями електричного струму. Тепер легування напівпровідника p -типу акцепторними домішками має привести до зменшення ступеню компенсації та значень енергій ε_1^a . При перетині рівнем Фермі ε_F краю валентної зони відбудеться перехід електропровідності $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ від активаційної до металічної, що є переходом Андерсона [15].

Все описане вище можна побачити і на залежності зміни значень густини електронних станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ (рис. 2, б). Зменшення значень густини електронних станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ на ділянці концентрацій $0 \leq x \leq 0.02$ пов'язане зі зменшенням концентрації вільних електронів при їхньому «виморожуванні» на домішкові стани генерованої акцепторної зони ε_A^1 . У той же час найменше значення густини електронних станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ має місце за умови максимальної віддаленості рівня Фермі ε_F від зон неперервних енергій, що досягається при проходженні рівнем Фермі середини забороненої зони ε_g ($x \approx 0.02$). Після проходження рівнем Фермі ε_F середини забороненої зони і наближенні до валентної зони ε_V полегшується активація дірок у валентну зону, що приводить до росту їхньої концентрації та значень густини електронних станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$.

При концентраціях акцепторної домішки, що відповідає складам $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$, $x \geq 0.04$, акцепторна зона ε_A^1 зливається зі станами валентної зони, утворюючи «хвіст густини станів». Однак, даний результат можна вважати лише гіпотетичним, оскільки структурні дослідження $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ показали доволі складний механізм входження атомів V у структуру сполуки ZrNiSn . Більше того, після проведення структурних досліджень твердого розчину $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ у нас відсутня вичерпна інформація про його кристалічну структуру.

Чи означає це, що ми не вправі розраховувати на отримання адекватної електронної структури $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$? Адже виникає проблема, у який спосіб побудувати комірку Вігнера-Зейтца та яку статистичну суміш атомів розмістити у її вузлах для розрахунку DOS. Першим кроком для вирішення даної проблеми є дослідження електрокінетичних властивостей $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$, що дозволить отримати енергетичні характеристики напівпровідника та використати їх для моделювання адекватної електронної структури.

III. Дослідження кінетичних та енергетичних характеристик $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$

На рис. 3 та 4 наведено температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ

та коефіцієнта термо-ерс α $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$. Залежності $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ (рис. 3) є типовими для легованих та компенсованих напівпровідників [15], а активаційні ділянки за високих та низьких температур вказують на кілька механізмів електропровідності

Для досліджених зразків (за виключенням зразка з вмістом V $x = 0.10$) за високих температур має місце активація носіїв струму з рівня Фермі ε_F у зони неперервних енергій, а за низьких – стрибкова провідність по енергетичних станах, близьких до рівня Фермі ε_F . Зміна значень питомого опору $\rho(T, x)$ $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ описується наступною залежністю [15]:

$$r^{-1}(T) = r_1^{-1} \exp\left(-\frac{e_1 r}{k_B T}\right) + r_3^{-1} \exp\left(-\frac{e_3 r}{k_B T}\right) \quad (1)$$

де перший член за високих температур описує активацію носіїв струму ε_1^0 з рівня Фермі ε_F на рівні протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність ε_3^0 . З високо- та низькотемпературних ділянок залежностей питомого опору $\ln\rho(1/T)$ обчислюють значення енергій активації ε_1^0 та ε_3^0 , відповідно (рис. 5а) У свою чергу, температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$ $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ описує залежність [16]:

$$a = \frac{k_B}{e} \left(\frac{e_i^a}{k_B T} - g + 1 \right) \quad (2)$$

де γ – параметр, що залежить від механізмів розсіювання. З високотемпературних ділянок залежностей $\alpha(1/T)$ обчислено значення енергій активації ε_1^a , які пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій, а з низькотемпературних – значення енергій активації ε_3^a , які пропорційні амплітуді модуляції дрібномасштабної флуктуації СЛКН (рис. 5, а) [14, 15].

Уведення у структуру напів-Гейслерової фази ZrNiSn домішкових атомів V шляхом заміщення атомів Ni змінює як характер поведінки температурних залежностей $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$, так і значення питомого опору $\rho(x, T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (рис. 3, 4). Найперше, що відразу показує невідповідність результатів моделювання енергетичних характеристик $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ за умови упорядкованої структури при заміщенні атомів Ni на V, є від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ за усіх концентрацій та температур (рис. 3, 4, б). Це означає, що за високих температур активаційні ділянки на залежностях $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ відображають термічний закид електронів з домішкового донорного рівня у зону провідності. Постає питання, якою є природа цього донорного рівня?

Ми прогнозували, що у випадку заміщення атомів Ni на V у кристалі $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ повинні генеруватися структурні дефекти акцепторної природи, що супроводжується як зміною знаку коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ з від'ємного на додатний, так і збільшенням значень питомого опору

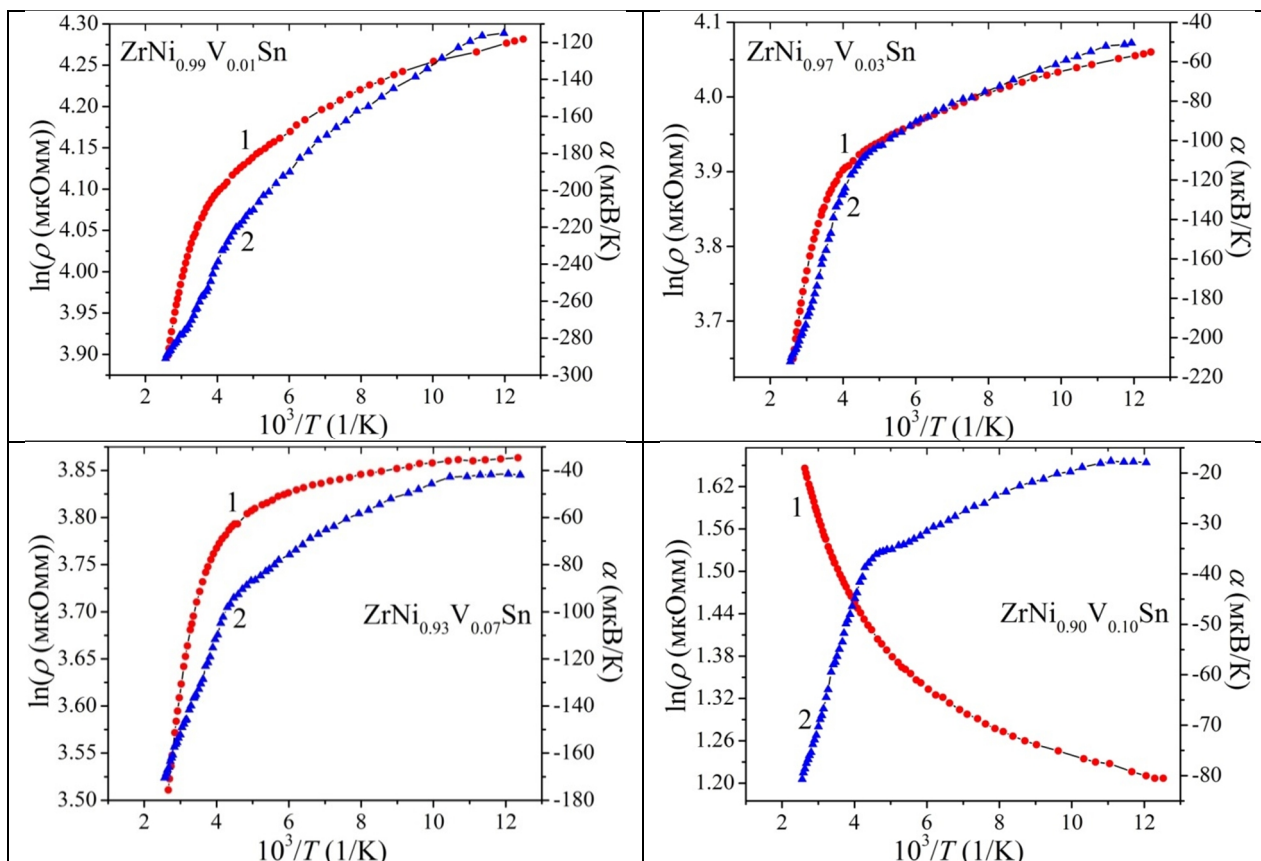


Рис. 3. Температурні залежності питомого опору $\ln\rho(1/T)$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (2) $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$.

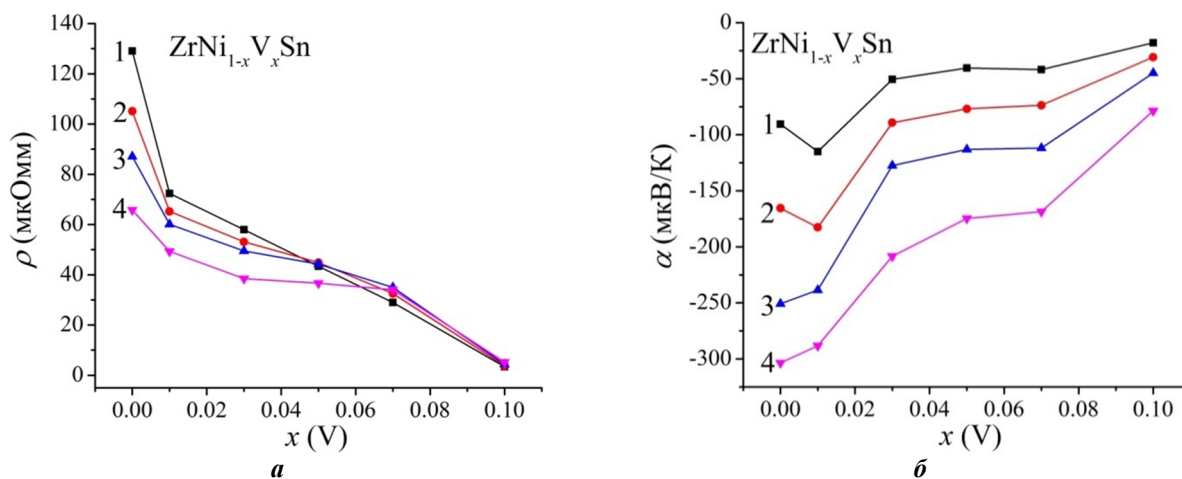


Рис. 4. Зміна значень питомого опору $\rho(x)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ (б) $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ за різних температур: 1 – $T = 80$ К; 2 – $T = 160$ К; 3 – $T = 250$ К; 4 – $T = 380$ К.

$\rho(x, T)$ через зменшення концентрації вільних електронів при їхньому «виморожуванні» на енергетичні стани домішкової акцепторної зони ε_A^1 . Однак, наведені результати зміни значень питомого опору $\rho(T, x)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$ $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ не узгоджуються з результатами моделювання енергетичних характеристик $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ (рис. 2). Більше того, зменшення значень питомого опору $\rho(x, T)$ (рис. 4, а) є можливим за умови збільшення концентрації вільних електронів (коефіцієнт термо-ерс $\alpha(x, T)$ є від'ємним (рис. 4, б)) при їхній термічній активації з домішкового донорного рівня (зони). Ми

знову приходимо до питання стосовно природи цього рівня (зони) та механізму, який породжує у кристалі $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ структурні дефекти донорної природи.

Відомо, що структура ZrNiSn є неупорядкованою через часткове зайняття атомами Ni позиції Zr (4, а), що генерує структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні генерується домішкова донорна зона ε_D^1 («априорне» легування донорами [14, 15]). З іншого боку, дослідження показали, що утворення твердих розчинів у різний спосіб на основі сполуки ZrNiSn зазвичай супроводжувалося упорядкуванням структури за концентрації домішкових атомів

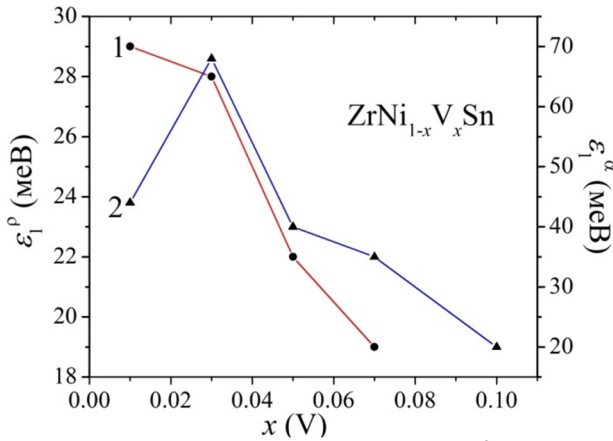


Рис. 5. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^\rho(x)$ (1) та $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (2) $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$.

$x \approx 0,01$. При цьому всі атоми Ni покидають позицію 4a атомів Zr, дефекти донорної природи зникають («заліковуються» [14, 15]). Можемо припустити, що і в $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ на ділянці концентрацій $x = 0 - 0,01$ відбувається зменшення концентрації електронів через зникнення домішкової донорної зони ε_D при упорядкуванні структури у результаті витіснення атомів Ni з позиції 4a атомів Zr. Іншими словами, упорядкування структури $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ за своїми наслідками нагадує легування напівпровідника акцепторами, які захоплюють вільні електрони, зменшуючи їхню концентрацію.

Якби в $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ відбувалося ще й заміщення атомів Ni на V, то акцепторний ефект зменшення концентрації вільних електронів мав би проявитися ще більш яскравіше. Однак, як показують результати зміни значень питомого опору $\rho(x,T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ концентрація електронів лише збільшується. Така поведінка $\rho(x,T)$ та $\alpha(x,T)$ доводить, що число генерованих у кристалі $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ структурних дефектів донорної природи переважає концентрацію акцепторів.

Висновок про те, що в $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ генеруються структурні дефекти акцепторної природи зроблено на основі аналізу зміни ступеню компенсації напівпровідника. Адже наявність високотемпературних активаційних ділянок на залежностях $\alpha(1/T)$ $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ (рис. 3) дозволяє обчислити значення енергії активації ε_1^α , які пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій СЛКН. У свою чергу, амплітуда флуктуації зон неперервних енергій визначає ступінь компенсації і є максимальною за умови повної компенсації напівпровідника, коли концентрації іонізованих акцепторів та донорів є однаковими. При цьому рівень Фермі ε_F розташовується посередині забороненої зони і $\varepsilon_1^\alpha = 1/2\varepsilon_g$ [14, 15].

З рис. 5 (крива 2) видно, що залежність $\varepsilon_1^\alpha(x)$ проходить через максимум за концентрації $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$, $x \approx 0,03$. Враховуючи, що сполука ZrNiSn є напівпровідником електронного типу провідності, зміна ступеню компенсації та максимум на залежності $\varepsilon_1^\alpha(x)$ $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ може з'явитися лише за умови появи акцепторів, які частково компенсують

наявні у кристалі донори. Отже, поява акцепторів в $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ засвідчує, що відбувається заміщення у кристалографічній позиції 4c атомів Ni на атоми V. З іншого боку, оскільки знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ залишається від'ємним, то загальне число структурних дефектів донорної природи переважає число акцепторів. Ми не в стані заявити однозначно, що джерелом донорів є структурні дефекти донорної природи, утворені при частковому зайнятті атомами V кристалографічної позиції 4a атомів Zr чи можливому частковому зайнятті атомами V тетраедричних пустот структури [12]. Дане питання вимагає додаткового вивчення.

На появу у кристалі $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ акцепторів вказує також поведінка енергії активації електронів $\varepsilon_1^\rho(x)$ з рівня Фермі ε_F на край рухливості зони провідності (рис. 5, крива 1). Зменшення значень енергії активації $\varepsilon_1^\rho(x)$ за умови від'ємних значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ вказує на рух рівня Фермі ε_F до рівня протікання зони провідності, що можливе за умови, коли концентрація донорів збільшується і переважає концентрацію акцепторів. Однак, швидкість руху рівня Фермі ε_F у напрямі зони провідності (нахил залежності $\varepsilon_1^\rho(x)$) на ділянці концентрацій $x = 0,01 - 0,03$ становить $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 0,5$ меВ/%V, а на ділянці $x = 0,03 - 0,05$ рівна $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 3$ меВ/%V. Саме поява у кристалі акцепторів зумовлює «пригальмовування» руху рівня Фермі ε_F до зони провідності.

Отже, наведені експериментальні результати структурних, кінетичних та енергетичних досліджень показують складний та неоднозначний механізм входження атомів V у матрицю напів-Гейслерової фази ZrNiSn . Більше того, формальний запис твердого розчину $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ не є коректним, оскільки не відображає процесів, які відбуваються у кристалі, а показує лише спосіб приготування шихти з компонентів для наступного їхнього плавлення. Варіативність поведінки атомів V у ZrNiSn суттєво утруднює моделювання електронної структури напівпровідника. Адже виникає неоднозначність стосовно природи донорного рівня (зони). Це – структурний дефект донорної природи, породжений зайняттям V позиції 4a атомів Zr чи тетраедричних пустот структури? Відповіді на ці та інші питання будуть предметом наступних досліджень.

Висновки

На основі отриманих результатів можемо припустити, що в твердому розчині $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ одночасно генеруються як структурні дефекти акцепторної природи, так і донорної (ефективний заряд яких є протилежним), концентрація яких зростає при збільшенні вмісту V. Встановлення механізмів генерування донорів вимагає додаткових досліджень напівпровідникового твердого розчину $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$, чому буде присвячена наша наступна робота.

Ромака Л.П. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Стадник Ю.В. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Ромака В.А. - професор, д.т.н., к.ф.-м.н.;
Горинь А.М. - к.х.н., старший науковий співробітник;
Романів І.М. – аспірант;
Крайовський В.Я. - к.т.н., доцент;
Дубельт С.П. - к.ф.-м.н., доцент.

- [1] J.W. Simonson, S.J. Poon, J. Phys.:Condens. Matter. 20, 255220 (2008) (<https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/25/255220>).
- [2] Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, А.М. Горинь, В.Я. Крайовський, Фізика і хімія твердого тіла 19(1), 21 (2018) [https://DOI: 10.15330/pcss.19.1.21-28](https://doi.org/10.15330/pcss.19.1.21-28).
- [3] Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.А. Ромака, А.М. Горинь, П.-Ф. Рогль, В.Я. Крайовський, З.М. Рикавець, Фізика і хімія твердого тіла 18(1), 41 (2017) (doi: 10.15330/PCSS.18.1.41-48).
- [4] V.A. Romaka, E.K. Hnil, Ya.V. Skolozdra, P. Rogl, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, A.M. Goryn, Semicond. 43(9), 1115 (2009) (<https://doi.org/10.1134/S106378260>).
- [5] Yu.V. Stadnyk, V.A. Romaka, Yu.K. Gorelenko, L.P. Romaka, D. Fruchart, V.F. Chekurin, J. Alloys Compd. 400, 29 (2005) (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.071>).
- [6] В.А. Ромака, Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, А.М. Горинь, В.Я. Крайовський, І.М. Романів, П.І. Гаранюк, Фізика і хімія твердого тіла 20(1), 33 (2019) (doi: 10.15330/pcss.20.1.33-39).
- [7] Ю.В. Стадник, В.В. Ромака, В.А. Ромака, А.М. Горинь, Л.П. Ромака, В.Я. Крайовський, І.М. Романів, Фізика і хімія твердого тіла 20(2), 127 (2019) (doi: 10.15330/pcss.20.2.127-132).
- [8] J. Rodriguez-Carvajal, IUCr Newsletter 26, 12 (2001).
- [9] M. Schruter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy, Phys. Rev. B 52, 188 (1995) (doi.org/10.1103/PhysRevB.52.188).
- [10] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams, Calculated electronic properties of metals (Pergamon Press, NY, 1978).
- [11] S. Babak, V. Babak, A. Zaporozhets, A. Sverdlova, Method of Statistical Spline Functions for Solving Problems of Data Approximation and Prediction of Objects State. Proceed. Second Inter. Workshop on Computer Modeling and Intelligent Systems (CMIS-2019), Zaporizhzhia, Ukraine, April 15-19, 2019. P. 810-821. (http://ceur-ws.org/Vol-2353/paper_64.pdf).
- [12] В.В. Ромака, Л.П. Ромака, В.Я. Крайовський, Ю.В. Стадник, Станіди рідкісноземельних та перехідних металів (видавництво Львівської політехніки, Львів, 2015).
- [13] В.А. Ромака, Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.Я. Крайовський, В.В. Ромака, А.М. Горинь, Термоелектрика 4, 44 (2016).
- [14] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник, Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування (видавництво Львівської політехніки, Львів, 2011).
- [15] B.I. Shklovskii, A.L. Efros, Electronic Properties of Doped Semiconductors (Springer, NY, 1984).
- [16] N.F. Mott, E.A. Davis, Electron processes in non-crystalline materials (Clarendon Press, Oxford, 1979).

L. Romaka¹, Yu. Stadnyk¹, V.A. Romaka², A. Horyn¹, I. Romaniv¹,
 V. Krayovskyy², S. Dubelt²

Synthesis, Structural, Electrical Transport and Energetic Characteristics of ZrNi_{1-x}V_xSn Solid Solution

¹Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 79005, Ukraine, e-mail: lyubov.romaka@gmail.com;

²National University "Lvivska Politechnika", Lviv, 79013, Ukraine, e-mail: vromaka@lp.edu.ua

The samples of ZrNi_{1-x}V_xSn solid solution ($x = 0 - 0,10$) based on the ZrNiSn half-Heusler phase (MgAgAs structure type) were synthesized by direct arc-melting with homogenous annealing at 1073 K. The electrokinetic and energy state characteristics of the ZrNi_{1-x}V_xSn semiconducting solid solution were investigated in the temperature range $T = 80 - 400$ K. An analysis of behavior of the electrokinetic and energetic characteristics, in particular, the motion rate of the Fermi level, $\Delta E_F/\Delta x$ for ZrNi_{1-x}V_xSn, allows to assume about the simultaneous generation of the structural defects of donor and acceptor nature in the crystal. The additional researches are required to establish the mechanisms of donor generation.

Keywords: electrical conductivity, thermopower coefficient, Fermi level.