

В.А. Ромака^{1,2}, М.Г. Шеляпіна³, Ю.К. Гореленко⁴, Ю.В. Стадник⁴,
Л.П. Ромака⁴, Д. Фрушарт⁵, В.Ф. Чекурін¹

Механізми провідності інтерметалічних напівпровідників ZrNiSn, сильно легованих Со. II. Розрахунок електронної структури

¹Інститут прикладних проблем механіки і математики імені Я. Підстригача НАН
України, вул. Наукова, 3-б, 79060, Львів, Україна

²Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів,
Україна, E-mail: yromaka@polynet.lviv.ua

³Інститут фізики імені В.О. Фока Санкт-Петербурзького національного університету,
вул. Ульянівська, 1, Петродворець, 198504, м. Санкт-Петербург, Росія

⁴Львівський національний університет імені І.Франка, вул.Кирила і Мефодія, 6, 79005,
Львів, Україна, E-mail: gorelenko_yuriv@franko.lviv.ua

⁵Лабораторія кристалографії Національного центру наукових досліджень, BP 166, 38042
Гренобль, Франція, E-mail: daniel.fruchart@grenoble.cnrs.fr

Здійснено розрахунок електронної структури інтерметалічних напівпровідників ZrNiSn при легуванні їх акцепторними домішками шляхом заміщення атомів Ni на Co. Виявлено осцилюючий характер залежності густини станів на рівні Фермі від концентрації акцепторних домішок та підтверджено експериментально спостережуваний перехід провідності діелектрик-метал (перехід Андерсона). Запропонована модель перебудови домішкових донорної та акцепторної зон ZrNi_{1-x}Co_xSn.

Ключові слова: напівпровідник, акцепторна домішка, рівень Фермі, електропровідність.

Стаття постуила до редакції 26.12.2006; прийнята до друку 15.05.2007.

Вступ

В представленій роботі ми завершили, розпочате в [1], дослідження механізмів електропровідності інтерметалічних напівпровідників n -ZrNiSn, сильно легованих акцепторними домішками Со ($3d^74s^2$) ($N_A \sim 10^{19} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$), введених в напівпровідники шляхом заміщення атомів Ni ($3d^84s^2$).

Результати експериментальних досліджень температурних залежностей питомої електропровідності, коефіцієнту Зеебека та магнітної сприйнятливості ZrNi_{1-x}Co_xSn в [1] не могли бути пояснені в рамках моделей лише однієї акцепторної чи донорної домішкових зон [2-5]. Як результат, в [1] при аналізі експериментальних результатів було зроблено ряд припущень.

Так, припущення про існування в забороненій зоні напівпровідників ZrNi_{1-x}Co_xSn одночасно двох домішкових зон – контрольованої акцепторної та неконтрольованої донорної та припущення про механізми можливої їх перебудови при зміні концентрації акцепторних домішок передбачає, зокрема, немонотонну зміну густину станів на рівні Фермі ($N(E_F)$) від концентрації домішок. В [1] ми

пов'язали це як зі зміною ступеню компенсації напівпровідників, так і розмірів домішкових зон та їх розташування відносно верхин зон неперервних енергій [6]. Оскільки в ZrNi_{1-x}Co_xSn для концентрацій акцепторних домішок, що відповідає складам $x \leq 0,6$, рівень Фермі (E_F) фіксується однією з кулонівських щільн домішкових зон, то перебудова домішкових зон повинна спричинити немонотонний дрейф E_F . Описовою такою немонотонний дрейф рівня Фермі в [1] пов'язали з немонотонною зміною енергії активації з E_F в зоні неперервних енергій (ε_1). Саме цей експериментальний результат був відправною точкою зроблених в [1] припущень.

Виявлений в [1] перехід провідності діелектрик-метал при збільшенні концентрації акцепторних домішок, що відповідають складам ZrNi_{1-x}Co_xSn ($x > 0,06$), ми пов'язали з можливим переходом E_F спочатку на край рухливості валентної зони (E_V) з подальшим переходом у валентну зону ($x > 0,08$). Якщо дане припущення є також вірним, то перехід провідності діелектрик-метал є переходом Андерсона [7].

Таким чином, зняти чи підтвердити зроблені в [1] припущення можна лише дослідивши зміну

електронної структури інтерметалічних напівпровідників $ZrNi_{1-x}Co_xSn$. Саме це і є головною метою запропонованої роботи.

I. Результати розрахунку електронної структури $ZrNi_{1-x}Co_xSn$ та їх обговорення

Розрахунок електронної структури $ZrNi_{1-x}Co_xSn$ здійснювався методом функцій Гріна в наближенні когерентного потенціалу Коррінгі-Кона-Ростокера (KKR-CPA-LDA) [8]. Кристалічний потенціал та електронна зарядова густина вибиралися сферично-симетричними в середині сфери та незмінними в проміжній області (метод "muffin-tin"). В інтерметалічних напівпровідниках структурного типу MgAgAs лише три з чотирьох можливих атомних позицій з симетрією $\bar{4}3m$ є заповненими. Для збільшення щільності упаковки комірки Вігнера-Зейтца ми ввели додаткову порожню сферу навколо четвертої, не зайнятої позиції. Радіуси сфер, що не перекриваються, вибирали таким чином, щоб досягти максимального заповнення комірки Вігнера-Зейтца. Здійснювався розрахунок як повної густини станів (DOS), так і окремі парціальні внески від різних атомів та електронних оболонок з $l_{max} = 2$ для всіх типів атомів. Процедура самоузгодження виконувалася доти, доки різниця значень потенціалу не досягала 10^{-4} Ry.

На рис. 1 подано результати розподілу електронної густини для кожного з компонентів $ZrNi_{1-x}Co_xSn$ та сумарний розподіл для різних значень x . З рис. 1 слідує, що $ZrNiSn$ ($x = 0$) є вузькозонним напівпровідником. Даний висновок узгоджується як з результатами теоретичних розрахунків, здійснених методами псевдопотенціалу [9], KKR [10] і KKR-CPA-LDA [11], так і з численними експериментальними результатами, зокрема [1-4, 12, 13].

З рис. 1 можна також бачити, що рівень Фермі розташовується в забороненій зоні біля дна зони провідності. Таке розташування E_F є характерним для домішкових напівпровідників електронного типу провідності і обумовлене енергетичними рівнями, створеними донорними домішками. Саме таке розташування E_F в $ZrNiSn$ обумовлює його електронний тип провідності в досліджуваному інтервалі температур а знак коефіцієнту Зеебека, відповідно, буде від'ємним, що також спостерігається в експерименті [1-4, 12, 13].

Заміщення атомів Ni на Co в досліджуваному проміжку концентрацій акцепторних домішок, що відповідає складам $ZrNi_{1-x}Co_xSn$, $0 \leq x \leq 0,1$, практично не змінює величину енергетичної щільності між зоною провідності та валентною зоною, що також узгоджується з експериментальними результатами [1-4] (за винятком висновків робіт [12, 13]). При цьому, рівень Фермі зміщується в область нижчих енергій (в напрямку валентної зони). При концентраціях

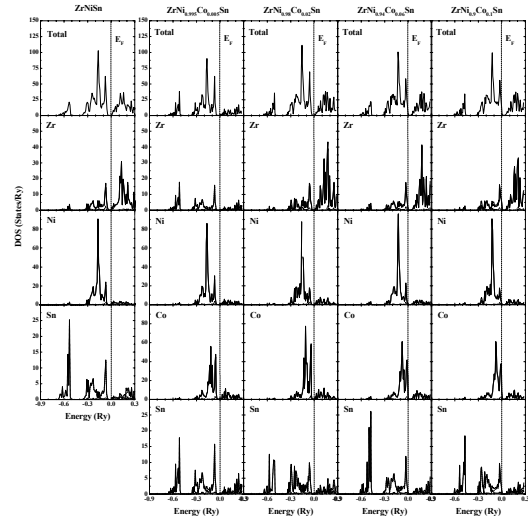


Рис. 1. Розподіл покомпонентної та сумарної густини станів $ZrNiSn$ для різних концентрацій акцепторних домішок Co.

акцепторних домішок, що відповідають складу $ZrNi_{1-x}Co_xSn$ ($x \approx 0,015$), E_F проходить через середину забороненої зони і надалі дрейфує в напрямку валентної зони. Це означає, що матиме місце перекомпенсація напівпровідника і він стане напівпровідником діркового типу провідності; коефіцієнт Зеебека змінить знак з від'ємного на додатний.

Той факт, що в $ZrNi_{1-x}Co_xSn$ при $x < 0,06$ рівень Фермі знаходиться в забороненій зоні напівпровідника і фіксується кулонівською щільною однією з домішкових зон, означає, що провідність напівпровідника може визначитися активацією (ϵ_1) електронів (дірок) з домішкової донорної (акцепторної) зони в зону провідності (валентну зону), скачковою провідністю (ϵ_2) по домішковій зоні (до переходу провідності діелектрик-метал по домішковій зоні – переходу Мотта [7]) та провідністю вільних носіїв струму. При концентраціях акцепторних домішок в $ZrNi_{1-x}Co_xSn$, що відповідає складам $x \geq 0,06$, домішкова акцепторна зона зливається з краєм рухливості валентної зони, на якому фіксується рівень Фермі. При концентраціях акцепторних домішок, що відповідає складам $x \geq 0,08$ рівень Фермі заходить у валентну зону, провідність напівпровідника буде визначитися вільними дірками і носити металічний характер – реалізується перехід провідності діелектрик – метал.

Перехід Андерсона настає тоді, коли склад твердого розчину $ZrNi_{1-x}Co_xSn$ змінюється таким чином, що $E_V - E_F = \Delta E$ змінює знак [7].

Співставлення результатів, представлених в даній роботі, з експериментальними результатами [1], дозволяє стверджувати:

а) при низьких температурах $ZrNi_{1-x}Co_xSn$ ($x \leq 0,01$) є компенсованим напівпровідником, E_F фіксується кулонівською щільною домішкової донорної зони, провідність визначається як

активацією електронів з домішкової донорної зони в зону провідності, так і скачковою провідністю по домішковій донорній зоні а $E_V - E_F < 0$;

б) при низьких температурах $ZrNi_{1-x}Co_xSn$ в інтервалі концентрацій $0,02 \leq x \leq 0,04$ є компенсованим напівпровідником, E_F фіксується кулонівською щільною домішковою акцепторної зони, провідність визначається як активацією дірок з домішкової донорної зони в валентну зону, так і скачковою провідністю по домішковій акцепторній зоні а $E_V - E_F < 0$;

в) провідність $ZrNi_{1-x}Co_xSn$ при $x \geq 0,08$ визначається вільними дірками валентної зони, має металічний характер, E_F знаходиться у валентній зоні і $E_V - E_F > 0$.

Таким чином, експериментально спостережуваний в [1] перехід провідності діелектрик-метал є переходом Андерсона.

Ми також розрахували густину станів на рівні Фермі $N(E_F)$, яка, головним чином, визначається густиною станів d -електронів атомів Co. З рис. 2 слідує, що легування $ZrNiSn$ акцепторними домішками шляхом заміщення атомів Ni на Co призводить до немонотонної залежності $1/N(E_F)$ від концентрації акцепторних домішок. Отриманий результат відрізняється від випадків легування n - $ZrNiSn$ (n - $TiNiSn$) акцепторними домішками шляхом заміщення атомів Zr (Ti) на Sc, чи p - $TiCoSb$ донорними домішками шляхом заміщення атомів Co на Ni, коли залежності $1/N(E_F)$ від концентрації домішок носять монотонний характер [2-5].

Експериментально спостережуване в [1] зменшення енергії активації (ϵ_1) в $ZrNiSn$ при збільшенні концентрації акцепторних домішок з рівня Фермі спочатку з домішкової донорної зони в зону провідності а потім з домішковою акцепторної зони в валентну зону не може бути пояснене монотонним дрейфом рівня Фермі від домішкової донорної зони в напрямку валентної зони з наступним входженням в неї. Як показують результати розрахунків, в $ZrNi_{1-x}Co_xSn$ лише для концентрацій акцепторних домішок, що відповідають складам з $x = 0,005 \div 0,01$ має місце монотонний дрейф E_F по домішковій донорній зоні з її дна до вершини при переході від випадку сильної компенсації ($(1 - K) \ll 1$) до слабкої ($K = N_A/N_D \ll 1$) [6]. Для концентрацій акцепторних домішок, що відповідають складам $ZrNi_{1-x}Co_xSn$, $x > 0,02$ також має місце монотонний дрейф E_F по домішковій акцепторній зоні. Таким чином, при збільшенні концентрації акцепторних домішок густина станів на рівні Фермі буде змінюватися монотонно як в домішкових донорній, так і акцепторній зонах. Немонотонність з'явиться при перекомпенсації напівпровідника з n - на p - тип провідності – переході E_F з домішкової донорної в акцепторну зону [2-6].

Приведені на рис. 2 результати немонотонної залежності густини станів на рівні Фермі від концентрації акцепторних домішок узгоджуються з результатами немонотонної (осцилюючої) зміни величини питомого електроопору (ρ) в n - $ZrNiSn$ ($\rho \sim$

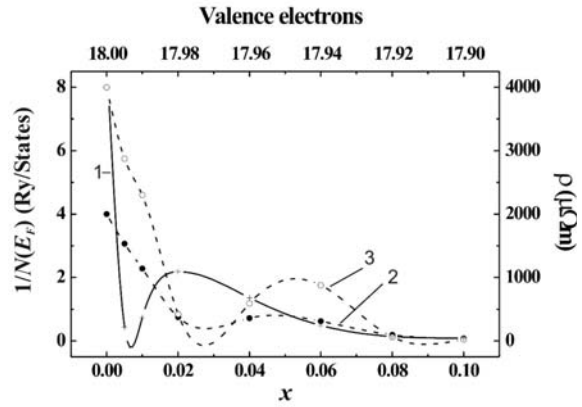


Рис. 2. Залежності $1/N(E_F)$ (1) та питомого електроопору (ρ) n - $ZrNiSn$ при 80 K (2) та 300 K (3) від концентрації акцепторних домішок.

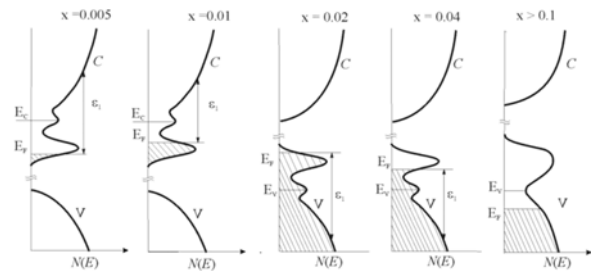


Рис. 3. Модель перебудови домішкових зон n - $ZrNiSn$ при легуванні акцепторними домішками.

$1/N(E_F)$ та значень енергії активації ϵ_1 [1].

Як результат, пропонуємо модель перебудови домішкових донорної та акцепторної зон інтерметалічних напівпровідників n - $ZrNiSn$ при легуванні акцепторними домішками Co (рис. 3), яка адекватно описує отримані експериментальні [1] та представлені розрахунки.

При закінченні звернемо увагу на результати та висновки робіт [12, 13] та [10, 14]. В [12, 13] експериментально спостерігали зменшення енергії активації з ростом концентрації акцепторних чи донорних домішок домішок в $ZrNiSn$ (заміщення атомів Sn атомами In чи Sb, відповідно [12], та атомів Zr на Ce). Даний факт дав підставу висловити в [12, 13] припущення про зменшення ширини забороненої зони ніпівпровідників $ZrNiSn$ до повного її зникнення при збільшенні концентрації акцепторних чи донорних домішок.

Наші розрахунки, як це показано на рис. 1, а також результати [1-5, 11] заперечують висновки робіт [12, 13]. Ми вважаємо, що зменшення енергії активації при збільшенні концентрації акцепторних домішок в $ZrNiSn$ пов'язане не з зменшенням ширини забороненої зони аж до повного її зникнення, а зі зміною ступеню компенсації напівпровідника і, як результат, рухом рівня Фермі, який фіксується в кулонівській щільності домішкової зони, в напрямку тієї чи іншої зони неперервних енергій (в залежності від типу домішки) з наступним входженням в зони неперервних енергій (рис. 3) і переходом провідності від активаційної до металічної

[1 - 5].

Крім того, приведені нами розрахунки та підхід до оцінки експериментальних результатів знаходяться в протиріччі з роботами [10, 14], зокрема їх окремими результатами, висновками та підходами авторів до оцінки цих результатів. Розрахунок електронної структури ітерметалічної сполуки TiCoSn [10, 14], яка знаходиться на протилежній від інтерметалічного напівпровідника TiNiSn стороні твердого розчину $TiNi_{1-x}Co_xSn$, показує, що в TiCoSn стани зони провідності та валентної зони розділені енергетичною щілиною – забороненою зоною. Причому значення величин заборонених зон в TiNiSn [11] та TiCoSn [10] мало відрізняються. Іншими словами, TiNiSn та TiCoSn є типовими напівпровідниками. Відмінність в напівпровідниках TiNiSn та TiCoSn полягає лише в тому, що в TiNiSn E_F знаходиться в забороненій зоні, а в TiCoSn – глибоко в валентній зоні, що є характерним для інтерметалічних напівпровідників сильно легованих акцепторними домішками [2-4, 6, 7, 11]. Однак в [10, 14], ігноруючи свої ж розрахунки на підставі лише металічного типу провідності TiCoSn відносять дану інтерметалічну сполуку до металів. Ми вважаємо таке припущення, зробленими з експериментальних результатів, які знаходилися в протиріччі з висновками розрахунків електронної структури TiCoSn та нашими результатами, помилковим.

Висновки

Таким чином, розрахунки електронної структури інтерметалічних напівпровідників ZrNiSn, сильно

легованих Co, засвідчують коректність зроблених в [1] припущень щодо немонотонної зміни густини станів на рівні Фермі від концентрації акцепторних домішок, участі в провідності напівпровідників двох домішкових зон, донорної та акцепторної, а також про перехід провідності Андерсона. Припущення про вплив пружних деформацій, напружень кристалітів полікристалічних зразків на зміну глибини залягання домішкових рівнів, положення рівня Фермі наразі досліджуються.

Робота виконана в рамках грантів Національної академії наук України (№ 0106U000594), Міністерства освіти і науки України (№ 0103U001887, № 0104U002297), Російського фонду фундаментальних досліджень (05-02-16731-а).

Ромака В.А. – канд. фіз.-мат. наук, доц. НУ «Львівська політехніка», ст. наук. співр. Інституту прикладних проблем механіки і математики ім. Я. Підстригача НАН України;

Шеляпіна М.Г. – канд. фіз.-мат наук, ст. наук. співр.;

Гореленко Ю.К. – ст. наук. співр. КНХ;

Стадник Ю.В. – канд. хім. наук, ст. наук. співр. КНХ;

Ромака Л.П. – канд. хім. наук, ст. наук. співр. КНХ;

Фрушарт Д. – доктор фізики, професор, завідувач Лабораторії кристалографії;

Чекурін В.Ф. – доктор фіз.-мат. наук, професор, завідувач відділу.

- [1] О.І. Бодак, В.А. Ромака, Ю.К. Гореленко, Ю.В. Стадник, В.Ф. Чекурін, Л.П. Ромака, М.Г. Шеляпіна, Д. Фрушарт, А.М. Горинь. Механізми провідності сильно легованих інтерметалічних напівпровідників n -ZrNiSn. Експериментальні результати // *ФХТТ*, **7(2)**, сс. 259-264 (2006).
- [2] Yu.V. Stadnyk, V.A. Romaka, Yu.K. Gorelenko, L.P. Romaka, D. Fruchart, V.F. Chekurin. Metal-insulator transition induced by changes in composition in the $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ solid solution range // *J. Alloy. Compd.*, **400**, pp. 29-32 (2005).
- [3] О.І. Бодак, В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, Ю.К. Гореленко, В.Ф. Чекурін. Перехід провідності метал-діелектрик, викликаний зміною складу твердого розчину $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$. // *ФХТТ*, **6(1)**, сс. 120-123 (2005).
- [4] В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, М.Г. Шеляпіна, Д. Фрушарт, В.Ф. Чекурін, Л.П. Ромака, Ю.К. Гореленко. Особенности перехода проводимости металл-диэлектрик в узкощелевых полупроводниках структурного типа MgAgAs. // *ФТП*, **40(2)**, сс. 136-141 (2006).
- [5] О.І. Бодак, В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, М.Г. Шеляпіна, Л.П. Ромака, В.Ф. Чекурін, Ю.К. Гореленко. Роль домішкової зони в провідності твердого розчину $TiCo_{1-x}Ni_xSb$. Донорні домішки. // *ФХТТ*, **6(2)**, сс. 218-223 (2005).
- [6] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М., 416 с. (1979).
- [7] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М., 368 с. [переклад з англійської: N.F. Mott, E.A. Davis. *Electron processes in non-crystalline materials*.-Oxford, Clarendon Press, 1979] (1982).
- [8] Н. Akai. Fast Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation and its application to FCC Ni-Fe systems. // *J. Phys. Condens. Matt.*, **1(43)**, pp. 8045-8064 (1989).
- [9] S. Ogut, K.M. Rabe. Band gap and stability in the ternary intermetallic compounds NiSnM (M = Ti, Zr, Hf): A first-principles study // *Phys. Rev. B*, **51(16)**, pp. 10443-10453 (1995).

- [10] J. Tobola, J. Pierre. Electronic phase diagram of the XTZ (X = Fe, Co, Ni; T = Ti, V, Zr, Nb, Mn; Z = Sn, Sb) semi-Heusler compounds. // *J. Alloy. Compd.*, **296**, pp. 243-252 (1999).
- [11] L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Goryn, M.G. Shelyapina, V.S. Kasperovich, D. Fruchart, E.K. Hlil, P. Wolfers. Electronic structure of $Ti_{1-x}Sc_xNiSn$ and $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ solid solutions // *J. Alloy. Compd.*, **396**, pp. 64-68 (2005).
- [12] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G.P. Meisner. Transport properties of pure and doped $MNiSn$ (M=Zr, Hf) // *Phys. Rev. B*, **59**(13), pp. 8615-8621 (1999).
- [13] A. Slebarski, A. Jezierski, A. Zygmunt, S. Mahl, M. Neumann. Suppression of the gap energy in Zr-Ni-Sn and Ti-Ni-Sn by partial substitution of Zr and Ti by Ce // *Phys. Rev. B*, **57**(16), pp. 9544-9549 (1998).
- [14] J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R.V. Skolozdra, M.A. Kouacou. Electronic structure and magnetism in Co-Ni Heusler compounds. // *J. Magn. & Magn. Mater.*, **159**, pp. 192-200 (1996).

V.A. Romaka^{1,2}, M.G. Shelyapina³, Yu.K. Gorelenko⁴, Yu.V. Stadnyk⁴,
L.P. Romaka⁴, D. Fruchart⁵, V.F. Chekurin¹

Conductivity Mechanisms in ZrNiSn Intermetallic Semiconductors Highly Doped by Co. II. Electronic Structure Simulation

¹*Ya. Pidstryhach Institute of Applied Problems of Mechanics and Mathematics National Academy of Sciences of Ukraine, Naukova Str. 3-b, 79060 Lviv, Ukraine*

²*National University "Lvivska Politechnika", St. Bandera Str. 12, 79013 Lviv, Ukraine*

³*V.A. Fock Institute of Physics, St.-Petersburg State University, Ulyanovskaya Str. 1, Petrodvorets, 198504, St.-Petersburg, Russia*

⁴*Ivan Franko Lviv National University, Kyryl and Mepodiy Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine*

⁵*Laboratoire de Cristallographie, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France*

A calculation of the electronic structure for the ZrNiSn intermetallic semiconductors doped with the acceptor impurities via the Ni by Co atoms substitution was performed. An oscillating character of the density-of-states at the Fermi level dependence *versus* acceptor impurities concentration was found and the insulator-metal transition of the conduction (so called Anderson transition) was observed. A scheme of the reconstruction of the impurity bands in the $ZrNi_{1-x}Co_xSn$ series was proposed.