

В.А. Ромака^{1,2}, М.Г. Шеляпіна³, Д. Фрушарт⁴, Ю.В. Стадник⁵,
Ю.К. Гореленко⁵, Л.П. Ромака⁵, В.Ф. Чекурін¹

Особливості механізмів провідності інтерметалічного напівпровідника n-ZrNiSn, сильно легованого Mn. I. Розрахунок електронної структури

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

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

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

⁴Лабораторія кристалографії Національного центру наукових досліджень, ВР 166, 38042 Гренобль, Франція

⁵Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна;

Здійснено розрахунок електронної структури інтерметалічного напівпровідника ZrNiSn, сильно легованого акцепторними домішками Mn, для випадків парамагнітної та впорядкованої установок атомів Mn. Легування n-ZrNiSn призводить до зміни типу провідності напівпровідника з електронного до діркового та реалізації переходу провідності діелектрик-метал (перехід Андерсона). При цьому, провідність напівпровідника визначається головним чином d-елекtrонами Mn лише зі спінами, направленими "вниз". Сумарний магнітний момент лінійно залежить від концентрації акцепторних домішок Mn, тоді як магнітний момент атомів Mn швидко виходить на насичення і, починаючи з $x = 0,1$, практично не змінюється.

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

Стаття поступила до редакції 04.08.2006; прийнята до друку 14.09.2007.

Вступ

В попередніх дослідженнях ми аналізували особливості впливу сильного легування інтерметалічних напівпровідників зі структурою типу MgAgAs акцепторними і/або донорними домішками ($N_A, N_D \sim 10^{19} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$) на їх електронну та кристалічну структури, а також на магнітні, електрокінетичні, оптичні та резонансні характеристики [1-5]. Згадані дослідження дозволили визначити роль домішкових зон в провідності інтерметалічних напівпровідників, запропонувати моделі їх перебудови при зміні концентрації домішок, а також сформулювати умови досягнення максимальних значень коефіцієнта термоелектричної потужності Z^* ($Z^* = S^2 \cdot \sigma$, де S – коефіцієнт Зеєбека, σ – електропровідність напівпровідника) [6].

Останній результат є надзвичайно актуальним і з практичної точки зору, оскільки інтерметалічні напівпровідники зі структурою типу MgAgAs є найбільш перспективними напівпровідниками на предмет їх використання в якості робочих елементів термоелектричних генераторів струму [7]. Як слідує з

[6], необхідною умовою отримання максимальних значень Z^* в інтерметалічних напівпровідниках є їх сильне легування акцепторними і/або донорними домішками до концентрацій, при яких рівень Фермі (E_F) фіксується краєм рухливості однієї із зон неперервних енергій.

Однією з поки що незрозумілих особливостей інтерметалічних напівпровідників зі структурою типу MgAgAs є те, що в нелегованих зразках, наприклад, ZrNiSn чи TiNiSn в сумарній концентрації власних домішок (дефектів) переважають донорні домішки (дефекти), що робить їх сильно легованими та компенсованими напівпровідниками електронного типу провідності в інтервалі температур $1,7 \div 800 \text{ K}$. З іншого боку, з тих же причин, в зразках TiCoSb в сумарній концентрації власних домішок (дефектів) переважають акцепторні домішки (дефекти), що в свою чергу, робить їх сильно легованими та компенсованими напівпровідниками діркового типу провідності вже при $T \leq 80 \text{ K}$. Слід зауважити, що в цитованих роботах акцепторні домішки в n-ZrNiSn вводилися шляхом заміщення в кристалічній структурі атомів Zr ($4d^2 5s^2$) на Sc ($3d^1 4s^2$), Ni ($3d^8 4s^2$) на Co ($3d^7 4s^2$), а донорні домішки в p-TiCoSb –

шляхом заміщення атомів Co на Ni. Зауважимо при цьому, що досліджувані зразки є парамагнетиками Паулі, а значить 3d-рівні атомів перехідних металів Co та Ni є повністю зайнятими.

В даному контексті надзвичайно цікавим було дослідити легування n-ZrNiSn та n-TiNiSn акцепторними домішками перехідних 3d-металів з наполовину заповненими 3d-рівнями, наприклад, атомами Fe ($3d^6 4s^2$), Mn ($3d^5 4s^2$) чи Cr ($3d^5 4s^1$). Таке легування при певних умовах може призвести до появи впорядкованого магнітного моменту на атомах перехідних металів. Оскільки атоми Fe, Mn чи Cr будуть виступати в якості акцепторних домішок, то створювані в n-ZrNiSn та n-TiNiSn відповідні

акцепторні рівні (зони) для випадку впорядкованого чи парамагнітного станів атомів перехідних металів будуть принципово відрізнятися. Це повинно знайти своє відображення як в особливостях електронної структури інтерметалічних напівпровідників при легуванні їх Fe, Mn чи Cr, так і в поведінці температурних залежностей електропровідності, коефіцієнту Зеебека, намагніченості та магнітної сприйнятливості.

Вивченню сильного легування n-ZrNiSn та n-TiNiSn акцепторними домішками шляхом заміщення атомів Ni атомами перехідних металів Fe, Mn та Cr з концентраціями $N_A = 9 \cdot 10^{18} \div 1,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,001 \div 0,1$) присвячений цикл досліджень, а

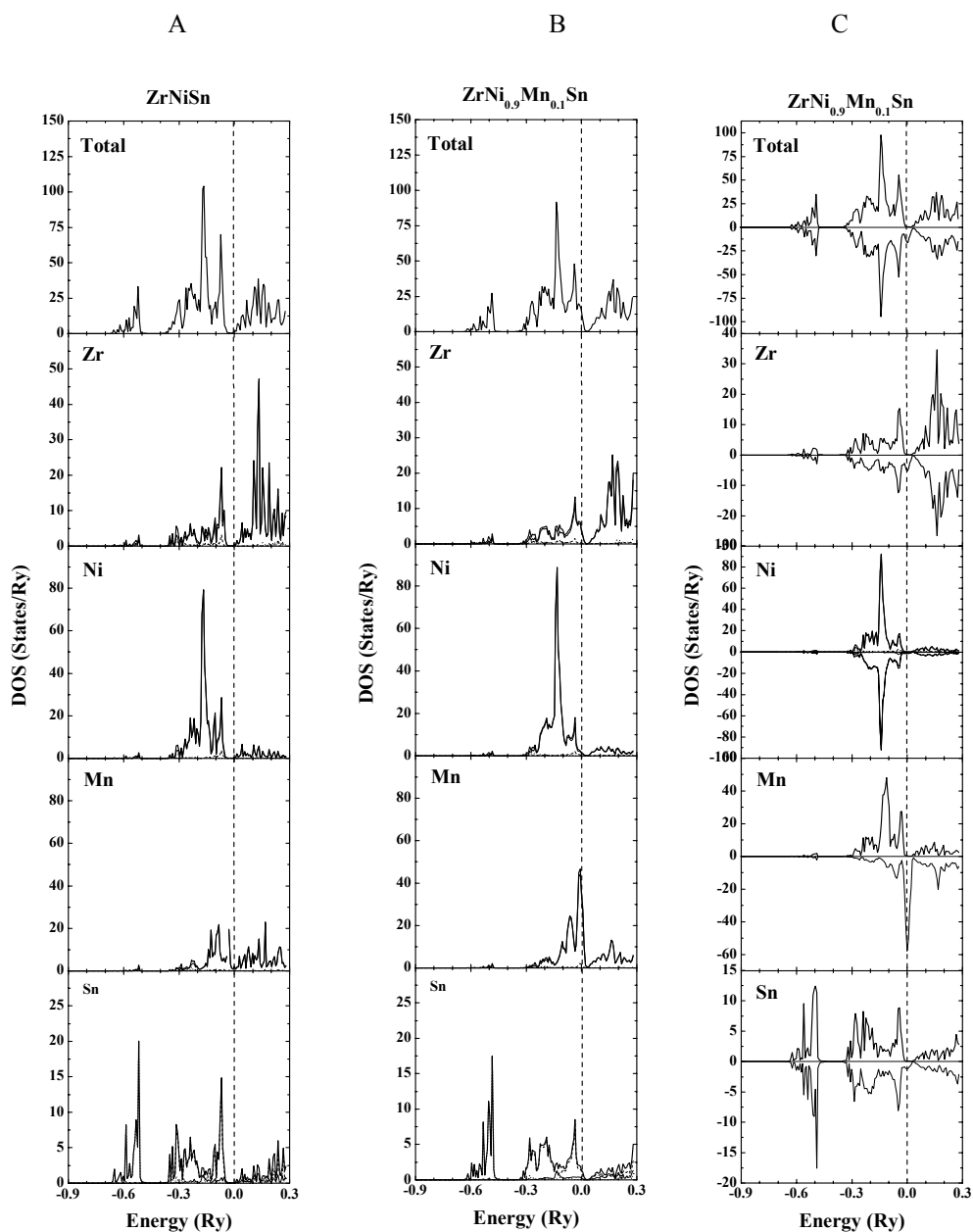


Рис. 1. Густина станів для не легованого інтерметалічного напівпровідника ZrNiSn (A), легованого акцепторними домішками Mn для парамагнітного (B) та впорядкованого стану атомів Mn (C).

запропонована стаття є його складовою частиною. В даній роботі досліджувався вплив сильного легування акцепторними домішками Mn на електронну структуру ZrNiSn.

Крім того, в запропонованій роботі, як і у всіх попередніх, ми також відстоюємо свою критичну позицію стосовно підходу до класифікації інтерметалідів структурного типу MgAgAs, запропонованого в [10]. Автори [10] запропонували до напівпровідників відносити інтерметаліди з 18 валентними електронами (BE). Відхилення кількості BE в сторону їх збільшення чи зменшення від 18 робить, згідно [10], інтерметаліди металами. Дійсно, саме при 18 BE температурні залежності електроопору чи коефіцієнту Зеєбека в інтерметалідах структурного типу MgAgAs є типовими для напівпровідників. Ми вважаємо, що введення в інтерметалічний напівпровідник інших атомів, при якому відбувається відхилення кількості BE від 18 в сторону їх збільшення, зменшення або не відбувається, з точки зору фізики напівпровідників [8,12] є, відповідно, легуванням напівпровідника донорними, акцепторними або нейтральними домішками [11]. Такий підхід дозволяє адекватно описувати електрофізичні властивості інтерметалічних напівпровідників в термінах фізики легуваних напівпровідників [8] та зняти існуюче протиріччя між результатами розрахунків електронної структури [10] та експериментальними дослідженнями [1-6], суть яких в неможливості пояснити металічний тип електропровідності при одночасному існуванні енергетичної щільності між зонами неперервних енергій.

Результати розрахунку електронної структури $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sn}$ та їх обговорення

Розрахунок електронної структури $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sn}$ здійснювався методом функцій Гріна в наближенні когерентного потенціалу Коррінгі-Кона-Ростокера (KKR-CPA-LDA) [2, 13]. 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 $I_{\max} = 2$ для всіх типів атомів. Процедура самоузгодження виконувалася доти, доки різниця значень потенціалу не досягала 10^{-4} Ry.

На рис. 1 приведена розрахована густина станів для нелегованого інтерметалічного напівпровідника ZrNiSn (а), а також легуваного акцепторними домішками Mn шляхом часткового заміщення атомів Ni атомами Mn для випадків парамагнітного (в) та впорядкованого (с) станів атомів Mn, що відповідає складу твердого розчину $\text{ZrNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Sn}$.

З рис. 1а слідує, що ZrNiSn є немагнітним вузькозонним напівпровідником. Електронна густина вище рівня Фермі визначається головним чином d-станами Zr, в той час як валентна зона – d-станами Ni, які перекриваються з р-станами Sn. Рівень Фермі в ZrNiSn розташовується по середині забороненої зони напівпровідника, що є характерним для власних напівпровідників. Даний висновок узгоджується як з результатами теоретичних розрахунків, здійснених методами псевдопотенціалу [14], KKR [10] і KKR-CPA-LDA [2,3], так і з експериментальними результатами, зокрема [1-7]. В цій частині наші погляди на інтерметаліди структурного типу MgAgAs співпадають з висновками [10].

Той факт, що в експерименті нелегований інтерметалічний напівпровідник ZrNiSn виявляє електронний тип провідності в широкому температурному інтервалі вказує на наявність в забороненій зоні напівпровідника енергетичних рівнів, утворених донорними домішками (дефектами) неконтрольованої природи, що фіксують рівень Фермі. Саме таке розташування E_F в ZrNiSn обумовлює його електронний тип провідності в досліджуваному інтервалі температури, а знак коефіцієнту Зеєбека, відповідно, буде від'ємним, що також спостерігається в експерименті [2,3]. Зауважимо, що підходи авторів роботи [10] не дають адекватної відповіді на цей доволі тривіальний експериментальний факт.

Заміщення атомів Ni на Mn у випадку парамагнітного та впорядкованого станів атомів Mn в досліджуваному проміжку концентрацій акцепторних домішок, що відповідає складам $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sn}$ $0 \leq x \leq 0,3$, практично не змінює величину енергетичної щільності між зоною провідності та валентною зоною, що також узгоджується з експериментальними результатами при введенні в ZrNiSn акцепторних домішок Sc чи Co [2,3]. При цьому, рівень Фермі зміщується в область нижчих енергій (в напрямку валентної зони) і при концентраціях акцепторних домішок, що відповідають складу $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sn}$ ($x \approx 0,1$), E_F розташовується у валентній зоні. Електропровідність інтерметалічного напівпровідникового твердого розчину $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sn}$ буде носити металічний характер і здійснюватися вільними дірками валентної зони. Саме висновками про практичну незмінність ширини забороненої зони інтерметалічного напівпровідника при легуванні акцепторними (донорними) домішками та металічний тип його провідності, починаючи з певних концентрацій домішок, наш підхід знаходиться в протиріччі з висновками роботи [10]. Таким чином, той чи інший тип електропровідності інтерметаліда не може бути

підставою для його віднесення до металів чи напівпровідників.

Ми також розрахували густину станів на рівні Фермі $1/n(E_F)$ твердого розчину $ZrNi_{1-x}Mn_xSn$ для парамагнітного та впорядкованого станів атомів Mn. Розрахунки показують, що як для парамагнітного, так і впорядкованого станів атомів Mn густина станів зони провідності і надалі буде визначатися d-станами Zr. В той же час нижче рівня Фермі спостерігається зменшення інтенсивності піків, які належать d-станам Ni та p-станам Sn і з'являється новий пік, що визначається густиною станів 3d-електронів атомів Mn. Новий пік густини станів є більш рельєфним та домінуючим над іншими вже при концентраціях акцепторних домішок, що відповідають складам $ZrNi_{1-x}Mn_xSn$, $x \geq 0,1$. Густина станів на рівні Фермі, а значить і електропровідність твердого розчину $ZrNi_{1-x}Mn_xSn$, буде визначатися 3d-електронами (дірками) атомів Mn.

Як слідує з рис. 1с, для випадку впорядкованого стану атомів Mn в кристалічній структурі $ZrNi_{1-x}Mn_xSn$ заміщення атомів Ni на Mn супроводжується появою магнітної поляризації на атомах Mn. В цьому випадку густина станів на рівні Фермі буде також визначатися головним чином 3d-електронами, причому лише зі спінами, направленими «вниз». На рис. 2 зображена залежність заселеності на рівні Фермі для спінів,

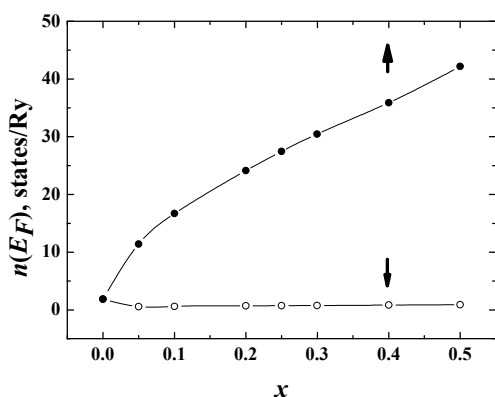


Рис. 2. Залежність заселеності на рівні Фермі від концентрації акцепторних домішок Mn в ZrNiSn для спінів направлених «вгору» та «вниз».

направлених «вгору» та «вниз», від концентрації акцепторних домішок Mn. Видно, що заселеність для спінів «вгору» не змінюється і практично рівна нулю із збільшенням концентрації акцепторних домішок Mn. В той же час для спінів, направлених «вниз», заселеність на рівні Фермі в $ZrNi_{1-x}Mn_xSn$, $x \geq 0,1$ зростає майже лінійно. Отриманий результат свідчить, що в $ZrNi_{1-x}Mn_xSn$ при певних умовах домішкова акцепторна зона буде мати складну будову, що може проявитися на електрокінетичних, резонансних (ЕПР) та магнітних характеристиках сильно легованого інтерметалічного напівпровідника n-ZrNiSn.

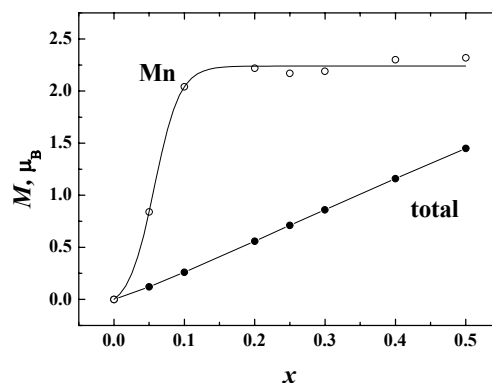


Рис. 3. Залежність повного магнітного моменту та магнітного моменту на атомі Mn від концентрації акцепторних домішок Mn в ZrNiSn.

Очікувано веде себе залежність повного магнітного моменту та магнітного моменту на атомах Mn в $ZrNi_{1-x}Mn_xSn$. Як слідує з рис. 3, повний магнітний момент лінійно залежить від концентрації акцепторних домішок Mn, в той час як магнітний момент атомів Mn швидко виходить на насичення і, починаючи з $x \approx 0,1$, практично не змінюється.

З проведених розрахунків можемо прогнозувати результати експериментальних досліджень легування n-ZrNiSn акцепторними домішками Mn, які приведемо в наступній роботі. Найперше, таке легування призведе до перекомпенсації напівпровідника і він стане напівпровідником діркового типу провідності; коефіцієнт Зеебека змінить знак з від'ємного на додатний. При концентраціях акцепторних домішок, коли рівень Фермі заходить у валентну зону, провідність напівпровідника буде визначатися вільними дірками і носити металічний характер – реалізується перехід провідності діелектрик-метал.

Перехід Андерсона настає тоді, коли склад твердого розчину $ZrNi_{1-x}Mn_xSn$ змінюється таким чином, що $E_V - E_F = \Delta E$ змінює знак [9]. Співставлення результатів, представлених в даній роботі, з експериментальними результатами [2,3], дозволяє стверджувати:

а) при низьких температурах в ZrNiSn E_F розташовується з забороненій зоні і $E_V - E_F < 0$;

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

Заключні зауваження

Таким чином, при легуванні інтерметалічного напівпровідника n-ZrNiSn акцепторними домішками Mn слід очікувати реалізації переходу провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона, складної поведінки температурних та польових залежностей електропровідності, коефіцієнту Зеебека

та магнітної сприйнятливості, викликаних перебудовою домішкових донорної та акцепторної зон, що, в свою чергу, зумовлене перекомпенсацією напівпровідника.

Робота виконана в рамках грантів Національної академії наук України (№ 0106U000594), Міністерства освіти і науки України (№ 0106U001299, № 0106U005428), Російського фонду фундаментальних досліджень (05-02-16731-а).

Ромака В.А. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Шеляпіна М.Г. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Фрушарт Д. – доктор фізики, професор, завідувач Лабораторії кристалографії Національного центру наукових досліджень;
Стадник Ю.В. – кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник;
Гореленко Ю.К. – старший науковий співробітник;
Ромака Л.П. – кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник;
Чекурін В.Ф. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач відділу ІППИМ НАН України;

- [1] 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).
- [2] L.P. Romaka, M.G. Shelyapina, Yu.V. Stadnyk, D. Fruchart and V.A. Romaka. Pecularity in metal-insulator transition due to composition change in semiconducting $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ solid solution. I. Electronic structure calculations. // *J. Alloy. Compd.*, **416**, pp. 46-50 (2006).
- [3] 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).
- [4] В.А. Ромака, М.Г. Шеляпіна, Ю.К. Гореленко, Д. Фрушарт, Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, В.Ф. Чекурін. Особенности механизмов проводимости сильно легированных интерметаллических полупроводников $n-ZrNiSn$ // *ФТП*, **40**(6), сс. 676-682 (2006).
- [5] В.А. Ромака, М.Г. Шеляпіна, Ю.В. Стадник, Д. Фрушарт, Л.П. Ромака, В.Ф. Чекурін. Роль примесной зоны при переходе проводимости диэлектрик-металл при изменении состава сильно легированного и компенсированного полупроводникового твердого раствора $TiCo_{1-x}Ni_xSb$. Донорные примеси // *ФТП*, **40**(7), сс. 796-801 (2006).
- [6] О.І. Бодак, В.А. Ромака, Ю.К. Гореленко, М.Г. Шеляпіна, Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, В.Ф. Чекурін, Д. Фрушарт, А.М. Горинь. Умови виникнення максимальної термоелектричної потужності в інтерметалічних напівпровідниках структурного типу $MgAgAs$ // *ФХТТ*, **7**(1), сс. 76-81 (2006).
- [7] G.S. Nolas, J. Poon, M. Kanatzidis. Recent Developments in Bulk Thermoelectric Materials // *MRS Bulletin*, **8**(3), pp. 199-205 (2006).
- [8] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М. 416 с. (1979).
- [9] 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*. Clarendon Press, Oxford, 1979] (1982).
- [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**, p. 243-252 (1999).
- [11] V.A. Romaka, Yu. Gorelenko, Yu. Stadnyk, L. Romaka. Contrary ansatz for $MgAgAs$ -type structure intermetallic semiconductors: periferal electrons number accounting or intermetallic semiconductors doping // *15-th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements. Book of Abstracts.*, p. 76, Krakow, Poland, 15-20 July, 2006.
- [12] К. Зеєгер. *Физика полупроводников*. Мир, М. 416 с. [переклад з англійської: K. Seeger. *Semiconductor Physics*. Springer-Verlag, Wien – New York, 1973] (1977).
- [13] 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).
- [14] 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).

V.A. Romaka^{1,2}, M.G. Shelyapina³, D. Fruchart⁴, Yu.V. Stadnyk⁵,
Yu.K. Gorelenko⁵, L.P. Romaka⁵, V.F. Chekurin¹

Conductivity Features of the n-ZrNiSn Intermetallic Semiconductor Strongly Doped with Mn. I. Electronic Structure Calculation

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

⁵*Ivan Franko Lviv National University, Kyryl and Mephodiy Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine*

Calculations of the electronic structure of the ZrNiSn intermetallic semiconductor, strongly doped with the acceptor impurities of Mn, were carried out. The calculations were performed for the paramagnetic and ordered distribution of the Mn atoms. Doping of the n-ZrNiSn semiconductor results in a change of conductivity from electron to hole-type and realization the transition of conductivity insulator-metal (Anderson transition). Thus, the conductivity of semiconductor is determined mainly by the Mn d-electrons and exclusively with spin-down directed. A total magnetic moment linearly depends on the concentration of acceptor impurities of manganese, while the magnetic moment of Mn atoms quite quickly becomes saturated and practically unchanged for dopant concentrations x over 0.1.

Key words: semiconductor; acceptor impurity; Fermi level; electrical conduction; density-of-states.