

В.В. Ромака<sup>1</sup>, П. Рогль<sup>2</sup>, Л.П. Ромака<sup>3</sup>, Р.О. Корж<sup>1</sup>,  
Ю.В. Стадник<sup>3</sup>, В.Я. Крайовський<sup>1</sup>, А.М. Горинь<sup>3</sup>, О.І. Лах<sup>4</sup>

## Структура, енергетичні та кінетичні характеристики твердого розчину $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$

<sup>1</sup>Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна, e-mail: romakav@lp.edu.ua;

<sup>2</sup>Інститут фізичної хімії Віденського університету, вул. Верінгерштрассе, 42, Відень, А-1090, Австрія, e-mail: peter.franz.rogl@univie.ac.at;

<sup>3</sup>Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна, e-mail: stadnyk\_yuriy@franko.lviv.ua;

<sup>4</sup>АТЗТ «НВО «Термоприлад» ім. В.І. Лаха, вул. Наукова, 3, Львів, 79060, Україна, e-mail: thermo2007@ukr.net.

Досліджено особливості кристалічної та електронної структур, кінетичні та енергетичні характеристики напівпровідникового твердого розчину  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$  у діапазоні  $T = 80 \div 400$  К. Встановлено природу механізму одночасного генерування структурних дефектів донорної та акцепторної природи, що призводить до зміни ширини забороненої зони, ступеню компенсації напівпровідника і визначає його властивості.

**Ключові слова:** напівпровідник, електропровідність, електронна структура.

Стаття постуила до редакції 10.02.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

### Вступ

При дослідженні фазових рівноваг у системі Zr-Co-Sb при температурі 873 К у роботі [1] було підтверджено існування сполуки  $ZrCoSb$ , яка кристалізується у структурному типі  $MgAgAs$

( $F43m$ ) і володіє напівпровідниковими властивостями [2, 3]. Детальний рентгено-структурний та рентгеноспектральний аналізи встановили, що даний антимонід характеризується областю гомогенності від складу  $Zr_{33.23}Co_{33.23}Sb_{33.54}$  ( $a = 0,6042(4)$  нм) до  $Zr_{37.34}Co_{29.53}Sb_{33.13}$  ( $a = 0,6055(3)$  нм).

З іншого боку, якщо у напівпровіднику атоми Zr ( $4d^25s^2$ ) витісняють з кристалографічної позиції 4c атоми Co ( $3d^74s^2$ ), то у кристалі утворюється структурний дефект акцепторної природи. У роботі [1] на основі результатів розрахунку електронної структури  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$  припускалося, що таке генерування акцепторів повинно суттєво змінити ступінь компенсації напівпровідника (співвідношення акцепторів та донорів) та привести до зміни типу основних носіїв струму. Однак, експериментальні дослідження електрокінетичних характеристик  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$  не виявили зміни знаку коефіцієнта термо-ерс, а електрони залишалися основними носіями струму для усіх складів твердого

розчину.

У даній роботі ми покажемо, що невідповідність в [1] між експериментальними результатами електрокінетичних досліджень та розрахунками електронної структури  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$  викликана неповним урахуванням особливостей просторового розташування атомів у твердому розчині і обмеженими можливостями рентгенівських методів дослідження. Запропонована робота зніме дане протиріччя. У даному контексті важливо зазначити, що розрахунки електронної структури виконуються на основі прийнятої моделі кристалічної структури. Наявність невідповідності кінетичних характеристик  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$  результатам прогнозування, зокрема, поведінки рівня Фермі, зумовлено саме недостатнім урахуванням реальної структури кристалу.

Досліджувалася кристалічна та електронна структури  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$  із залученням рентгенівських методів аналізу та розрахунку розподілу електронної густини методом Корінгі-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [4]. Зразки синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого опору  $\rho$  та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$  у діапазоні  $T = 80 \div 400$  К. Методики досліджень наведено в [1].

## I. Дослідження кристалічної та електронної структур $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$

В межах граничних складів області гомогенності сполуки  $ZrCoSb$  було синтезовано зразки для детального дослідження кристалічної та електронної структур, а також проведення електрокінетичних досліджень. Уточнення кристалічної структури для зразка, збагаченого атомами Zr, вказали на присутність у кристалографічній позиції 4c атомів Co статистичної суміші з атомів Zr – 14(1) % та Co – 86(1) %, а уточнений хімічний склад узгоджується з результатами мікрозондового аналізу. Зростання параметра елементарної комірки  $a$  при збільшенні вмісту Zr у структурі сполуки добре узгоджується із різницею в атомних радіусах атомів Zr ( $r_{ат} = 0,160$  нм) та Co ( $r_{ат} = 0,126$  нм).

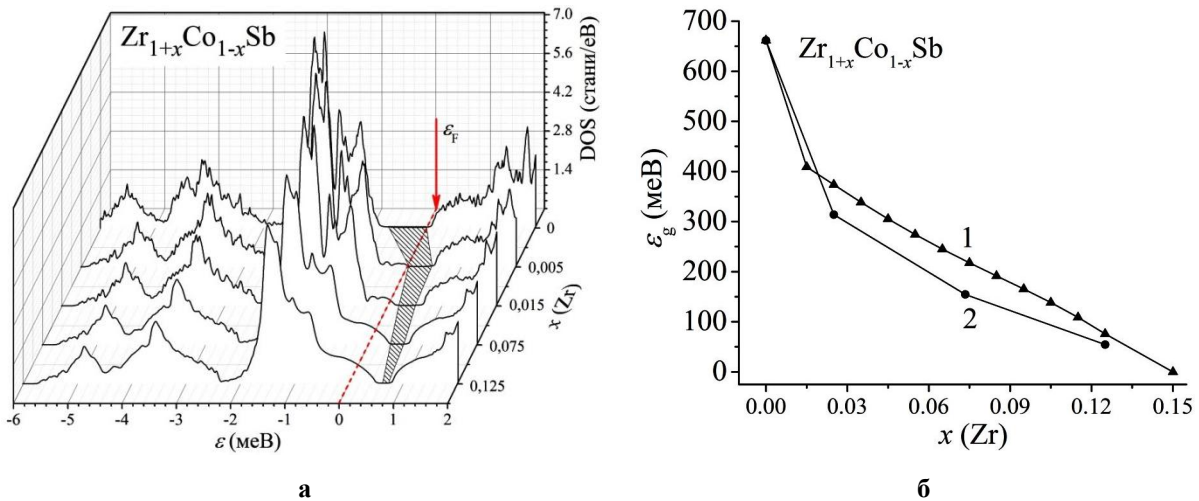
Для встановлення енергетичних характеристик  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$ , зокрема, ширини забороненої зони  $E_g$ , положення рівня Фермі  $E_F$ , густини станів на рівні Фермі проведено розрахунок розподілу електронної густини DOS методом ККР (рис. 1,а) з урахуванням статистичної суміші атомів у позиції 4c з використанням когерентного потенціалу без конструювання надкомірки. Розрахунки показують, що у випадку  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$ ,  $x = 0$ , сполука є напівпровідником з шириною забороненої зони  $E_g = 661,6$  меВ, а рівень Фермі розташовується поблизу зони провідності, що є характерним для напівпровідників електронного типу провідності. Заміщення атомів Co атомами Zr приводить до появи у забороненій зоні напівпровідника біля валентної зони енергетичного рівня (зони), породженого структурними дефектами акцепторної природи. Відповідно, рівень Фермі тепер буде локалізований у домішковій акцепторній зоні, що в експерименті повинно привести до зміни типу основних носіїв струму: від електронів до дірок. По мірі збільшення концентрації атомів Zr у позиції 4c наростає ширина

домішкової акцепторної зони. Оскільки домішковий акцепторний рівень (зона) практично зливається зі стелею валентної зони, утворюючи «хвіст» валентної зони, то суттєво зменшується ефективна ширина забороненої зони (енергетична щілина між краєм зони провідності та домішковою зоною) до значень  $E_g(x = 0,125) = 76,3$  меВ при складі  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$ ,  $x = 0,125$  (рис. 1,б, крива 1). Зазначимо, що результати розрахунку DOS для  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$  співпадають з такими, отриманими в [1].

Той факт, що в  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$ ,  $x > 0$ , відбувається суттєве зменшення ефективної ширини забороненої зони, а рівень Фермі фіксується домішковою зоною, яка злита із валентною зоною, слід очікувати на металічний тип провідності до температур, при яких буде відбуватися закид електронів з «хвоста» валентної зони у зону провідності. У такому разі, на температурній залежності питомого електроопору має виникнути активаційна ділянка, яка буде проявом теплового закиду електронів у зону провідності. Такий процес може призвести до повторної зміни знаку коефіцієнта термо-ерс, оскільки електрони почнуть домінувати у провідності напівпровідника. З іншого боку, зростання густини станів на рівні Фермі при зростанні значень  $x$  прогнозує зменшення значень питомого електроопору.

## II. Дослідження кінетичних характеристик $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$

На рис. 2 наведено результати вимірювань температурних залежностей питомого електроопору  $\ln\rho(1/T)$  та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(1/T)$  для двох зразків  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$ , склади яких знаходяться на протилежних сторонах області гомогенності сполуки. З рис. 2а можемо бачити, що температурна залежність  $\ln\rho(1/T)$   $ZrCoSb$  є типовою для напівпровідників, на якій присутні дві активаційні



**Рис. 1.** Розрахунок розподілу електронної густини DOS (а) та ефективної ширини забороненої зони  $E_g$  (б)  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$ : 1 – з урахуванням статистичної суміші атомів у позиції 4c; 2 – з урахуванням зайняття атомами Zr позиції 4c атомів Co та появи вакансій у позиції 4c

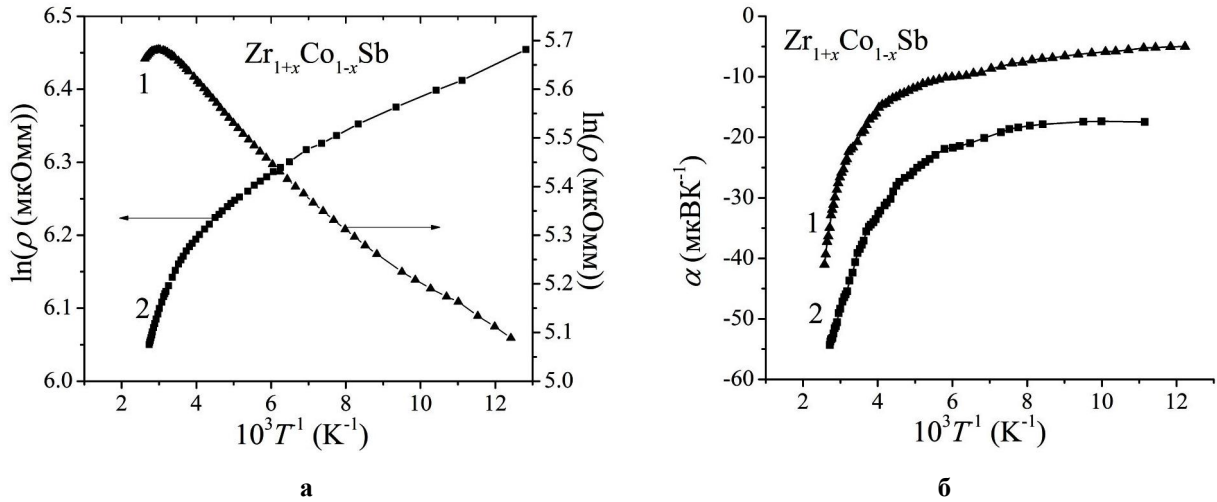


Рис. 2. Температурні залежності питомого опору  $\rho$  (а) та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$  (б)  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$ : 1 –  $x = 0,13$ ; 2 –  $x = 0$

ділянки. З високотемпературної активаційної ділянки  $\ln\rho(1/T)$  було визначено значення енергії активації електронів з домішкової донорної зони у зону провідності  $\mathcal{E}_1^p = 16,4$  меВ, яке показує глибину залягання рівня Фермі  $\mathcal{E}_F$  відносно краю зони провідності, а також значення енергії активації стрибкової провідності по домішковій донорній зоні напівпровідника  $\mathcal{E}_3^p = 1,9$  меВ. Те, що має місце активація електронів з рівня Фермі на край зони провідності напівпровідника  $ZrCoSb$ , засвідчують результати зміни значень коефіцієнта термо-ерс, які залишаються від'ємними в усьому температурному діапазоні. Необхідно зазначити, що незрозуміло є природа донорного рівня (зони) у  $ZrCoSb$ . У напівпровідниках  $n$ - $ZrNiSn$ ,  $n$ - $TiNiSn$  та  $n$ - $HfNiSn$ , які також кристалізуються у структурному типі  $MgAgAs$ , «ап'юріорне легування донорами» пов'язане із наявністю у кристалі структурних дефектів донорної природи, які виникають у результаті часткового зайняття атомами  $Ni$  (до 1 %) кристалографічної позиції 4a атомів, наприклад,  $Zr$  [5].

У випадку зразка  $Zr_{1,13}Co_{0,87}Sb$  поведінка температурної залежності питомого електроопору радикальним чином є іншою, ніж у  $ZrCoSb$ , і нагадує таку для сильно легованого та компенсованого напівпровідника електронного типу провідності. Так, у температурному діапазоні  $T = 80 \div 335$  К значення питомого електроопору зростають при збільшенні температури, вказуючи, що провідність напівпровідника носить металічний характер, а ріст електроопору зумовлений механізмами розсіювання. Результати розрахунків електронної структури  $Zr_{1,13}Co_{0,87}Sb$  прогнозували, що при такому складі  $\mathcal{E}_F$  буде фіксований домішковою акцепторною зоною, яка зіллється з валентною зоною напівпровідника. Тому поява металічної провідності з точки зору фізики процесу є зрозумілою і прогнозованою. Не прогнозованим є електронний тип провідності напівпровідника.

Проявом того, що напівпровідник є сильно компенсованим (одночасно містить значну кількість іонізованих акцепторів та донорів) є наявність максимуму на залежності зміни питомого електроопору при  $T \approx 335$  К, після чого значення електроопору починають зменшуватися, що викликано активацією носіїв з домішкових зон у зони неперервних енергій. Максимум на залежності питомого електроопору є результатом кількох конкуруючих механізмів провідності напівпровідника, зокрема, металічного типу, коли концентрація електронів у зоні провідності практично не змінюється у силу виснаження донорного рівня, який існує у сполуці  $ZrCoSb$ , а значення електроопору зростають у силу дії механізмів розсіювання, та активаційного, коли температура є достатньою для закиду електронів у зону провідності. Не дивлячись на те, що у напівпровіднику  $Zr_{1,13}Co_{0,87}Sb$ , як показують розрахунки, з'явилася домішкова акцепторна зона, що злилася із валентною зоною, тим не менше при  $T > 335$  К значення питомого електроопору зменшуються і коефіцієнт термо-ерс залишається від'ємним, що вказує на наявність іонізованих донорів невідомого походження, концентрація яких при  $T > 335$  К перевищує таку для акцепторів. Саме тому сумарне значення коефіцієнта термо-ерс для  $Zr_{1,13}Co_{0,87}Sb$  є від'ємним.

Ще одним доказом того, що у  $Zr_{1,13}Co_{0,87}Sb$  одночасно з'являються акцепторна та донорна зони, є характер зміни значень енергій активації  $e_1^a$  та  $e_3^a$ , обчислених, відповідно, з високо- та низькотемпературних ділянок залежностей  $\alpha(1/T)$  (рис. 2,б). У роботі [6] показано, що у сильнолегованому та компенсованому напівпровіднику значення енергій активації  $e_1^a$  та  $e_3^a$  пропорційні, відповідно, амплітуді модуляції великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій та потенціальній ямі дрібномасштабної

флуктуації: Чим вищою є ступінь компенсації напівпровідника, тим більшою є амплітуда модуляції [7]. Так, у випадку  $ZrCoSb$  усереднене значення амплітуди великомасштабної флуктуації становить  $\epsilon_1^\alpha = 18,9$  меВ, а у випадку  $Zr_{1,13}Co_{0,87}Sb$  –  $\epsilon_1^\alpha = 41,3$  меВ. Даний результат засвідчує вищу ступінь компенсації  $Zr_{1,13}Co_{0,87}Sb$  у порівнянні з  $ZrCoSb$ , що вказує на наявність у напівпровіднику одночасно значного числа донорів невідомої природи та акцепторів, які з'явилися у результаті зайняття атомами  $Co$  позицій атомів  $Zr$ .

Однак, виникає запитання, а якою є природа донорів, що їх породжує? Оскільки зразки не зазнавали неконтрольованих змін, то відповідь на запитання стосовно природи донорів у  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$  лежить у площині отримання нових даних про особливості просторового розташування атомів у напівпровіднику, які неможливо отримати рентгенівськими методами дослідження. Саме цю проблему ми будемо вирішувати нижче.

### III. Уточнення кристалічної та електронної структур $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$

Оскільки нам до кінця не зрозумілий механізм

утворення структурних дефектів у  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$ , вирішимо зворотну задачу. Відомо, що для розрахунку електронної структури кристалічної речовини необхідно знати розташування атомів (а також можливих вакансій) в її елементарній комірці. З іншого боку, найменші структурні зміни змінюють локальну симетрію та DOS. А тому адекватність результатів розрахунку DOS результатам експерименту передбачає, що модель структури відображає просторове розташування атомів у кристалі. Отже, результати розрахунку DOS у співставленні з фізичними властивостями дають можливість отримати інформацію про структуру кристалу, яка недоступна при використанні рентгенівських методів дослідження [5].

Використовуючи прив'язку до числових значень енергії активації  $\epsilon_1^p$  з рівня Фермі на рівень протікання зони провідності  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$  шукали ступінь компенсації напівпровідника, яка забезпечить розташування рівня Фермі у відповідності до результатів експериментальних досліджень. Розрахунки DOS проведені для різних варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки, так і ступеню занятості кристалографічної позиції власними або чужими атомами, а також вакансій у різних кристалографічних позиціях. Виявилось, що найбільш прийнятним є варіант розташування атомів,

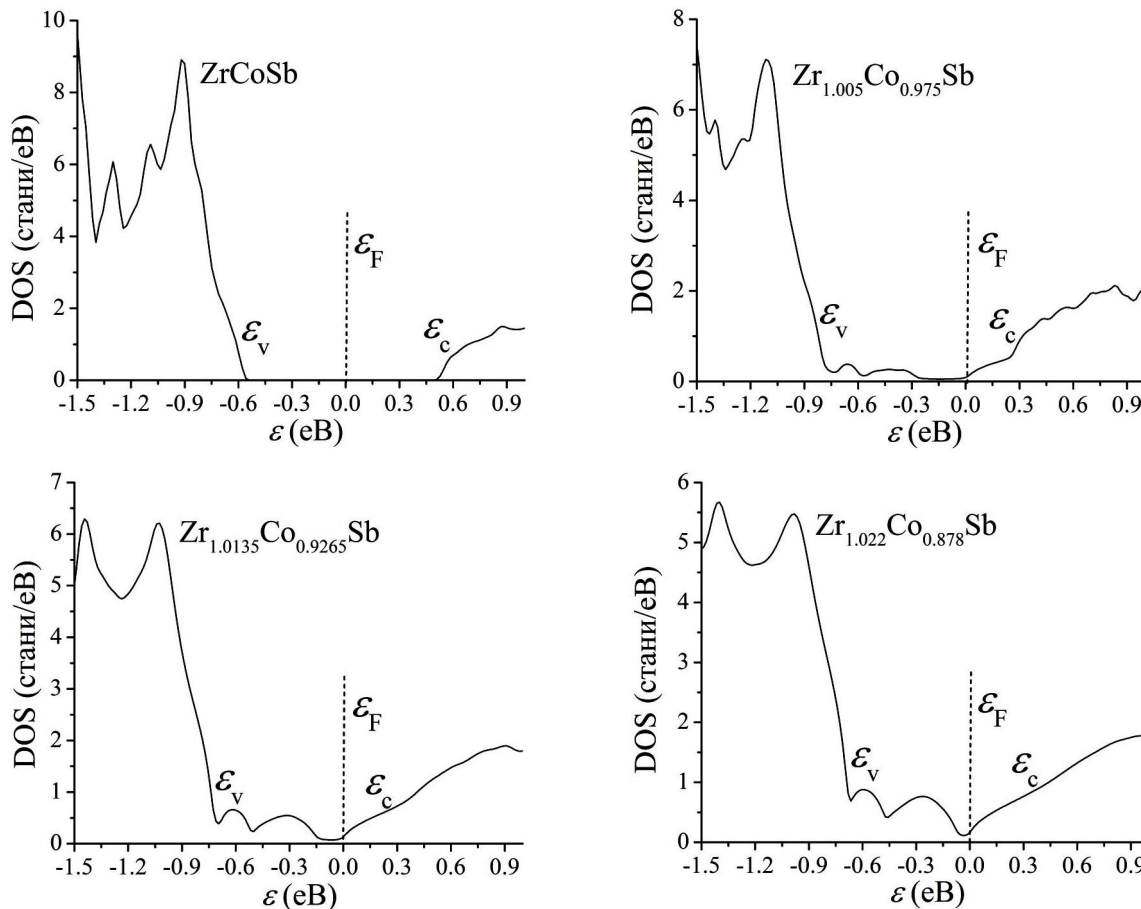
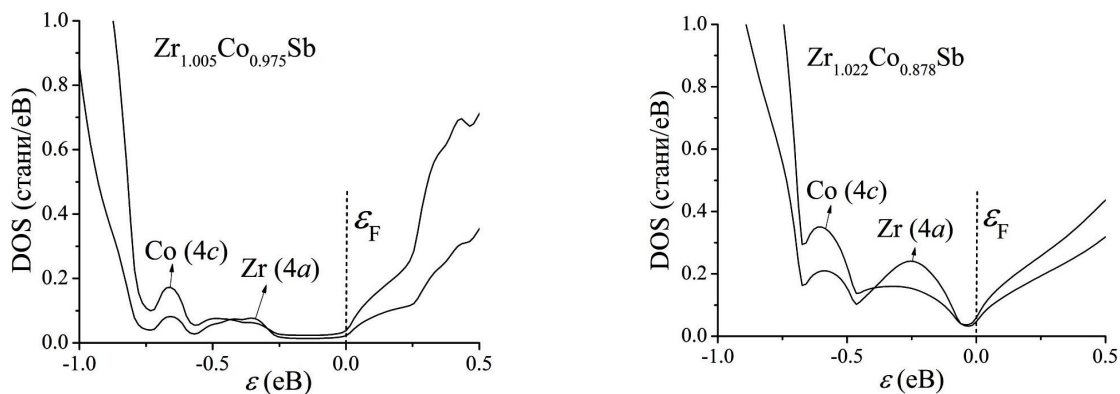


Рис. 3. Уточнений розрахунок розподілу електронної густини DOS  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$  з урахуванням зайнятості атомами  $Zr$  позиції  $4c$  атомів  $Co$  та появи вакансій у позиції  $4c$





**Рис. 4.** Вклад атомів Co та Zr у сумарний розподіл електронної густини DOS  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$  з урахуванням зайнятості атомами Zr позиції 4c атомів Co та появи вакансій у позиції 4c

який передбачає одночасне заміщення у кристалографічній позиції 4c атомів Co атомами Zr та появи вакансій також у позиції 4c.

На рис. 3 наведено результати розрахунку розподілу електронної густини для чотирьох складів напівпровідникового твердого розчину  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$ . Результати розрахунку для  $ZrCoSb$  співпадають з такими, отриманими у [1]. Так, поява атомів Zr у кристалографічній позиції 4c атомів Co прогнозовано генерує у кристалі структурні дефекти акцепторної природи. Утворення вакансій у цій же кристалографічній позиції 4c є джерелом дефектів донорної природи. Річ у тім, що атоми Co дають суттєвий внесок у формування валентної зони напівпровідника. Зменшення числа атомів Co у сполуці (поява вакансій у позиції 4c) еквівалентне генеруванню донорів у кристалі.

При найбільшій концентрації Co ( $Zr_{1.005}Co_{0.975}Sb$ ) склад фази знаходиться найближче до еквіатомного складу  $ZrCoSb$ , однак позиція Co (4c) заповнена на 97,5 % Co, 0,5 % Zr, а решта 2,0 % – вакансії. По мірі віддалення від еквіатомного складу, концентрація атомів Co зменшується, а вміст Zr та вакансій – зростає. Так, проміжний склад фази ( $Zr_{1.0135}Co_{0.926}Sb$ ) містить у позиції 4c 92,65 % Co, 1,35 % Zr та 6 % вакансій. Прослідковується лінійна залежність між вмістом атомів Zr у позиції Co та кількістю вакансій у цій самій позиції. Відхилення від цієї залежності спричинить дрейф рівня Фермі у глибину зони провідності, якщо вміст вакансій зростатиме набагато швидше за концентрацію атомів Zr у позиції 4c, чи у глибину валентної зони (на домішкові рівні у забороненій зоні), якщо навпаки.

З рис. 3 видно, що одночасне збільшення числа атомів Zr у позиції 4c та концентрації вакансій у цій же позиції призводить до практично незмінного розташування рівня Фермі на краю зони провідності та появи домішкових рівнів (зон) у забороненій зоні напівпровідника. Таке розташування рівня Фермі забезпечить електронний тип провідності напівпровідника (як в експерименті). Окрім того,

збільшення концентрації атомів Zr у позиції 4c та концентрації вакансій у цій же позиції супроводжується зменшенням ефективної ширини забороненої зони  $E_g$   $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$  (рис. 1, б, крива 2).

Те, що генеровані у кристалі домішкові рівні (зони) пов'язані зі зміною заповнення кристалографічної позиції 4c, демонструють результати, наведені на рис. 4.

Таким чином, результатом комплексного дослідження структурних, енергетичних та кінетичних характеристик  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$  є встановлення механізму генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи, що приводить до зміни ширини забороненої зони та ступеню компенсації напівпровідника, суть якого в одночасному зайнятті атомами Zr позиції 4c атомів Co та появи вакансій у цій же позиції.

Робота виконана у рамках гранту МОН України, № 0112U001279.

**Ромака В.В.** - к.х.н., докторант кафедри прикладного матеріалознавства та обробки матеріалів;

**Rogl Peter** - доктор фізики, професор, директор Інституту фізичної хімії Віденського університету;

**Стадник Ю.В.** - к.х.н., провідний науковий співробітник кафедри неорганічної хімії;

**Ромака Л.П.** - к.х.н., провідний науковий співробітник кафедри неорганічної хімії;

**Корж Р.О.** - к.т.н., доцент, керуючий справами Національного університету "Львівська політехніка";

**Крайовський В.Я.** - проректор Національного університету "Львівська політехніка";

**Лях О.І.** - заступник директора-головний інженер АТЗТ «НВО «Термоприлад» ім. В.І. Ляха;

**Горинь А.М.** - к.х.н., старший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії.

[1] V.V. Romaka, L. Romaka, P. Rogl, Yu. Stadnyk, N. Melnychenko, R. Korzh, Z. Duriagina, A. Horyn, J. Alloys Compd. 585, 448 (2014).

[2] R. Marazza, R. Ferro, G. Rambaldi, J. Less-Common Met. 39, 341 (1975).

- [3] G. Melnyk, E. Bauer, P. Rogl, R. Skolozdra, E. Seidl, J. Alloys Compd. 296, 235 (2000).
- [4] M. Schröter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy, Phys. Rev. B. 52, 188 (1995).
- [5] V.A. Romaka, V.V. Romaka, Ju.V. Stadnyk, Intermetalichni napivprovodniki; vlastivosti ta zastosuvannja (L'viv, L'vivs'ka politehnika, 2011).
- [6] V.A. Romaka, Ju.V. Stadnyk, V.V. Romaka, D. Fruchart, Ju.K. Gorelenko, V.F. Chekurin, A.M. Goryn', FTP 41(9), 1059 (2007).
- [7] B.I. Shklovskij, A.L. Jefros, Jelektronnye svojstva legirovannyh poluprovodnikov (Moskva, Nauka, 1979).

V.V. Romaka<sup>1</sup>, P. Rogl<sup>2</sup>, L.P. Romaka<sup>3</sup>, R.O. Korzh<sup>1</sup>,  
Yu.V. Stadnyk<sup>3</sup>, V.Ya. Krayovskyy<sup>1</sup>, A.M. Goryn<sup>3</sup>, O.I. Lakh<sup>4</sup>

### **Structure, Energy State and Electrokinetic Characteristics of $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$ Solid Solution**

<sup>1</sup>National University "Lvivska Politehnika", Bandera str., 12, Lviv, 79013, Ukraine;

<sup>2</sup>Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, Währingerstrasse, 42, Wien, A-1090, Austria;

<sup>3</sup>Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodiya Str., 6, Lviv, 79005, Ukraine;

<sup>4</sup>V.I. Lakh NVO "Termoprylad", Naukova Str., 3, Lviv, 79060, Ukraine.

The features of the crystal and electronic structures, electrokinetic and energy state characteristics of  $Zr_{1+x}Co_{1-x}Sb$  semiconductor solid solution in the temperature range  $T = 80 \div 400$  K were investigated. The mechanism of simultaneous generation of structural defects with the donor and acceptor nature was established. This process leads to a change in the band gap and the compensation degree of the semiconductor and influences its properties.

**Keywords:** semiconductor, conduction, electronic structures.