

УДК 548.736.4

**ДОСЛІДЖЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ
HfNi_{1-x}Co_xSn. I. КРИСТАЛІЧНА ТА ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРИ**

**В.В. Ромака¹, Ю. Стадник², Л. Ромака², В. Крайовський¹,
Р. Корж¹, Т. Ковбасюк¹**

¹ Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

² Львівський національний університет ім. І. Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна
e-mail: romakal@franko.lviv.ua

Досліджено кристалічну й електронну структури та магнітні властивості напівпровідникового твердого розчину HfNi_{1-x}Co_xSn у концентраційному діапазоні $x = 0-0,40$. Проаналізовано можливі механізми електропровідності HfNi_{1-x}Co_xSn за різних концентрацій і температур.

Ключові слова: твердий розчин, кристалічна структура, електронна структура.

Попередні дослідження [1] засвідчили, що легування напівпровідника *n*-HfNiSn атомами Co ($3d^74s^2$) заміщенням атомів Ni ($3d^84s^2$) супроводжується генеруванням у кристалі структурних дефектів акцепторної природи, що суттєво змінює електронну структуру, зокрема, ширину забороненої зони ϵ_g , положення рівня Фермі ϵ_F , густину станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$. Окрім того, доведено, що кристалічна структура сполуки HfNiSn є неупорядкованою, а кристалографічна позиція *4a* атомів Hf частково, до 1 %, зайнята атомами Ni, що генерує в напівпровіднику структурні дефекти донорної природи та пояснює механізм його “априорного легування донорами”. Факт часткового зайняття позиції *4a* атомами Ni у сполуці HfNiSn можна записати так: (Hf_{1-x}Ni_x)NiSn, $x = 0,01$. Однак дослідження [1] проведено на зразках складу HfNi_{1-x}Co_xSn, $x = 0,04-0,40$, що унеможливило дослідити зміни в кристалічній та електронній структурах, які відбуваються за менших концентрацій.

Ця праця є першою частиною комплексного дослідження напівпровідникового твердого розчину HfNi_{1-x}Co_xSn, у якій вивчено механізм та умови входження атомів Co у матрицю сполуки HfNiSn із залученням експериментальних методів дослідження структури кристалічної речовини та теоретичних розрахунків електронної структури. Досліджено динаміку зміни кристалічної та електронної структур, що дало змогу визначити механізми генерування структурних дефектів HfNi_{1-x}Co_xSn, концентрація та співвідношення яких визначають механізми електропровідності напівпровідника.

Досліджували кристалічну структуру, розподіл густини електронних станів DOS та магнітну сприйнятливість χ твердого розчину HfNi_{1-x}Co_xSn, $x = 0-0,40$. Зразки для дослідження виготовляли методом електродугового сплавлення шихти вихідних компонентів. З огляду на маленьку концентрацію домішки сплави за вмісту

Со $x = 0-0,05$ виготовляли масою 3-5 г. Для одержання зразків, придатних для вимірювання властивостей, через високу температуру плавлення Hf сплави переплавляли декілька разів. Гомогенізувальне відпалювання зразків проводили в евакуйованих кварцових ампулах за температури 1 073 К упродовж 720 год. Методом рентгеноструктурного аналізу з використанням програми Fullprof [2] отримано значення періодів кристалічної ґратки. Для розрахунків структурних характеристик використано масиви даних, одержані методом порошку (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінювання). Хімічний та фазовий склад зразків контролювали за допомогою мікрозондового аналізатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Розрахунки електронної структури поводили методом ККР у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [3] з використанням значення сталої ґратки на k -сітці розміром $10 \times 10 \times 10$ і типом параметризації обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [4]. Ширина енергетичного вікна, охопленого контуром, становить 16 еВ. Кількість значень енергії для розрахунку DOS становила 1 000. Точність розрахунку положення рівня Фермі – ± 8 меВ. Магнітну сприйнятливості вимірювали методом Фарадея при $T = 300$ К.

Рентгенівські фазовий і структурний аналізи засвідчили, що всі зразки твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, $x = 0-0,30$ є однофазовими, а дифрактограми індексовані у структурному типі MgAgAs (просторова група $F4-3m$). Закономірне зростання значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ (рис. 1, а) узгоджується з різницею в атомних радіусах Ni ($r_{\text{Ni}}=0,1246$ нм) та Co ($r_{\text{Co}}=0,1252$ нм), що засвідчує заміщення Ni на Co. У зразках з більшим вмістом Co ($0,3 < x$) на дифрактограмах наявні сліди інших фаз, що свідчить про обмежену розчинність Co. Отриманий експериментальний результат обмеженої розчинності атомів Co у сполучі HfNiSn узгоджується з результатами термодинамічних розрахунків, зокрема, зміни значень вільної енергії ΔG $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ (див. рис. 1, б). З рис. 1, б випливає, що за умови гомогенізуючого відпалювання за температури 1 073 К розчинність атомів Co не повинна бути меншою від значень $x \approx 0,27-0,30$ (мінімум на залежності $\Delta G(x)$).

З урахуванням того факту, що атомні радіуси Ni та Co практично не відрізняються, ми не одержали несуперечливого результату від рентгеноструктурних досліджень зразків n -HfNiSn, легованих атомами Co внаслідок заміщення атомів Ni. Дослідження лише однозначно визначили їхню однорідність та однофазовість. Однак цей метод аналізу навіть у разі використання сучасного обладнання не дав змоги визначити механізм входження незначної кількості атомів Co у структуру напівпровідника, тобто з'ясувати, чи заміщує Co лише атоми Ni у його кристалографічній позиції, чи бере участь в інших структурних перестановках, що генерують у кристалі структурні дефекти, які надалі визначатимуть електрофізичні властивості.

Для отримання додаткової інформації про просторове розташування атомів у $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ застосуємо метод оптимізації моделі кристалічної структури на підставі результатів розрахунку електронної структури і фізичних властивостей [5].

З метою прогнозування поведінки рівня Фермі ϵ_F , ширини забороненої зони, електрокінетичних характеристик n -HfNiSn, легованого атомами Co, виконано розрахунок розподілу густини електронних станів DOS. Відомо, що результати розрахунків електронної структури адекватні експериментальним дослідженням

лише за умови, коли модельні уявлення кристалічної структури максимально наближені до реального стану просторового розташування атомів. Тобто найменші структурні дефекти, наприклад, різний ступінь зайнятості кристалографічної позиції як власними атомами (наявність вакансій), так і атомами включення (наприклад, атоми Ni у позиції атомів Hf), змінюють локальну симетрію кристала (локальна аморфізація [5]), що потрібно враховувати під час розрахунків. З іншого боку, адекватність результатів DOS результатам експериментальних досліджень *a priori* передбачає, що модель кристалічної структури напівпровідника відповідає її реальному стану.

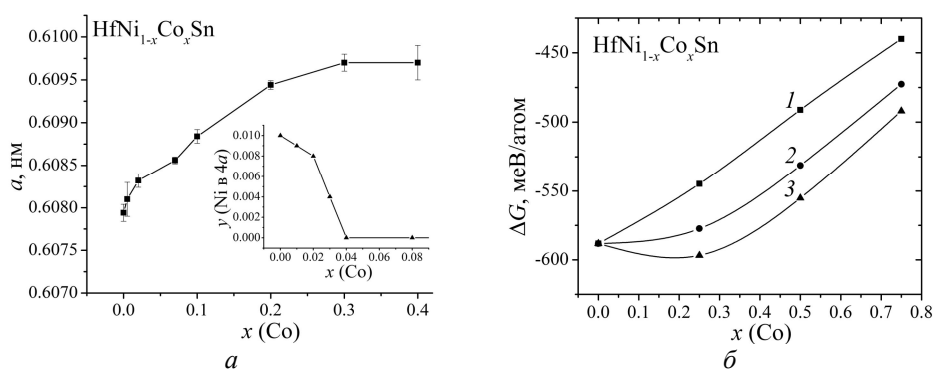


Рис. 1. Зміна значень періоду комірки $a(x)$ $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ (а) та вільної енергії ΔG (б) за різних температур віддалу: 1 – 0, 2 – 673, 3 – 1073, К

Для отримання інформації про просторове розташування атомів у $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, коли точність структурних досліджень не дає змоги це зробити, ми використали надзвичайно інформативні дослідження магнітної сприйнятливості. Як відомо, значення магнітної сприйнятливості χ парамагнетика Паулі визначені винятково електронним газом і є пропорційними до густини станів на рівні Фермі [5]. А тому порівняння результатів експериментальних досліджень магнітної сприйнятливості χ парамагнетика Паулі $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, $x > 0,01$, з варіантами розрахунку електронної структури для упорядкованої (рис. 2, а) та невпорядкованої (рис. 2, б) моделей структур дали змогу зробити важливий висновок про кристалічну структуру напівпровідникового твердого розчину.

На рис. 2 показано результати такого порівняльного аналізу. Ці результати дають підстави однозначно стверджувати, що розрахована зміна густини електронних станів $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ та отримана експериментально з результатів досліджень магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ практично збігаються в разі варіанта розрахунків, зроблених для впорядкованої структури напівпровідника. Це означає, що в процесі введення у сполуку HfNiSn атомів Co заміщенням атомів Ni відбувається впорядкування структури, тобто атоми Ni покидають кристалографічну позицію 4a атомів Hf, яку частково займали. Такий процес суттєво змінює ступінь компенсації напівпровідника (співвідношення акцепторів та донорів), адже процес

заміщення атомів Ni на Co генерує структурні дефекти акцепторної природи, а залишення атомами Ni позиції $4a$ атомів Hf зменшує кількість структурних дефектів донорної природи (“заліковування структурних дефектів”). Зміна співвідношення кількості акцепторів та донорів у $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ приведе до зміни розташування рівня Фермі стосовно зон неперервних енергій.

З іншого боку, залежності $\chi(x)$ та густини електронних станів $\text{DOS}(x)$, розраховані для варіанта неупорядкованої структури (атоми Ni до 1 % продовжують займати кристалграфічну позицію $4a$), не збігаються. З наведеного однозначно випливає, що в процесі введення атомів Co у структуру сполуки HfNiSn відбувається упорядкування її структури.

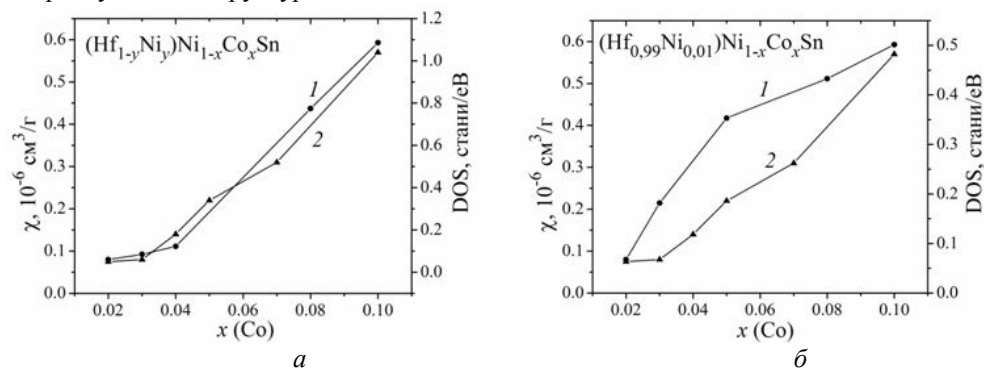
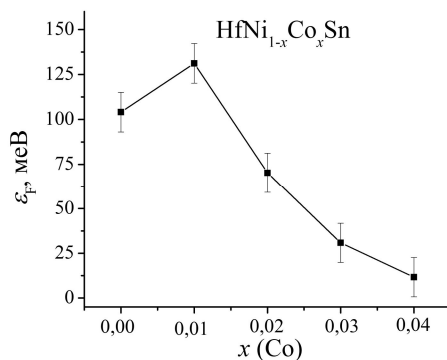
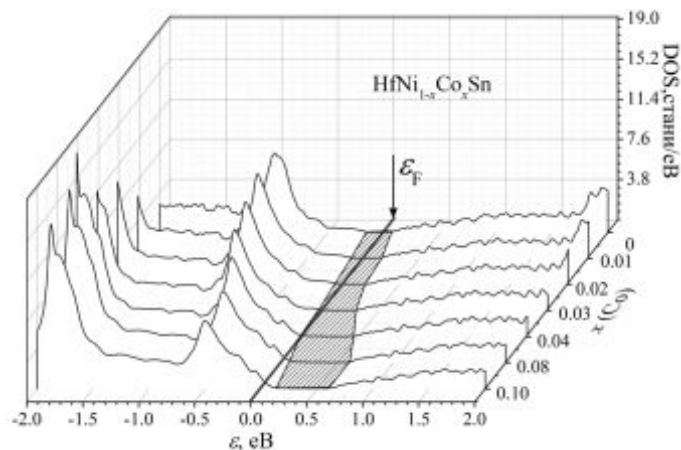


Рис. 2. Зміна густини електронних станів DOS (1) та магнітної сприйнятливості χ (2) для впорядкованого (а) та неупорядкованого (б) варіантів структури $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$.

Далі, отримавши інформацію про особливості кристалічної структури напівпровідникового твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, можемо перейти до розрахунку енергетичних характеристик напівпровідника. На рис. 3 показано результати розрахунку положення рівня Фермі ϵ_F стосовно країв зон неперервних енергій. Оскільки $n\text{-HfNiSn}$ є напівпровідником електронного типу провідності, то введення атомів Co, що генерує в кристалі структурні дефекти акцепторної природи, приведе до дрейфу рівня Фермі від краю зони провідності у напрямі середини забороненої зони, про що свідчить зростання залежності $\epsilon_F(x)$ у діапазоні $x = 0-0,01$. Після зміни типу провідності (перекомпенсації напівпровідника) основними носіями стають дірки, а рівень Фермі ϵ_F розташовується біля стелі валентної зони. Уведення в такий напівпровідник акцепторів лише збільшуватиме концентрацію вільних дірок та густину станів на рівні Фермі, а сам рівень Фермі ϵ_F наблизитиметься до валентної зони (зменшення залежності $\epsilon_F(x)$ при $x > 0,01$).

На рис. 4 зображено узагальнену модель електронної структури для впорядкованого варіанта кристалічної структури $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$. З наведених результатів бачимо, що процес легування напівпровідника супроводжується зміною всіх його характеристик, зокрема, ширини забороненої зони (заштрихована ділянка), положення рівня Фермі ϵ_F щодо країв зон неперервних енергій тощо. Наприклад, рівень Фермі ϵ_F за результатами розрахунків повинен перетнути середину забороненої зони в інтервалі концентрацій $x \approx 0,02$, а за концентрації $x \approx 0,04$ мав би перетнути валентну зону і дрейфувати по валентній зоні.

Рис. 3. Розрахунок зміни значень положення рівня Фермі ϵ_F $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$.Рис. 4. Розрахунок густини електронних станів DOS $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$.
Заштриховано заборонену зону.

Така прогнозована поведінка рівня Фермі, що відбувається з огляду на впорядкування кристалічної структури напівпровідника, дає змогу передбачати механізми провідності та поведінку електрокінетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$. Тобто результати розрахунку електронної структури $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ дають змогу прогнозувати поведінку його електрокінетичних характеристик. Наприклад, перебування рівня Фермі в забороненій зоні напівпровідника зумовить наявність на температурній залежності зміни значень питомого електроопору як високотемпературної активаційної ділянки, зумовленої збільшенням кількості носіїв електрики, так і низькотемпературної ділянки, пов'язаної зі стрибковою провідністю по станах домішкової зони. Вхідження рівня Фермі в зону неперервних енергій принципово змінює тип провідності, який тепер буде металічним – відбудеться перехід провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [5].

Отже, дослідження кристалічної та електронної структур напівпровідникового твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ дали змогу визначити, що введення у структуру сполуки HfNiSn атомів Co упорядковує структуру, а атоми Ni покидають позицію $4a$ атомів Hf , яку частково, до 1 %, займали у вихідній сполуці. Окрім того, заміщення атомів Ni на атоми Co генерує в кристалі структурні дефекти акцепторної природи. Легування напівпровідника електронного типу провідності $n\text{-HfNiSn}$ акцепторною домішкою приводить до зміни типу основних носіїв струму – від електронів до дірок. Результати електрокінетичних досліджень, наведені у наступній праці, засвідчать ступінь адекватності отриманих результатів.

1. Romaka V. A., Rogl P., Stadnyk Yu. V. et al. Features of the Conduction Mechanisms of the $n\text{-HfNiSn}$ Semiconductor Heavily Doped with the Co Acceptor Impurity // Semiconductors. 2012. Vol. 46. N 9. P. 1106–1113.
2. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7. 2001. Vol. 378–381. P. 118–123.
3. Schruter M., Ebert H., Akai H. et al. First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52. P. 188–209.
4. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. Calculated electronic properties of metals // NY: Pergamon Press, 1978. 348 p.
5. Ромака В. А., Ромака В. В., Стадник Ю. В. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування. Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2011. 488 с.

INVESTIGATION OF $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ SEMICONDUCTIVE SOLID SOLUTION. I. CRYSTAL AND ELECTRONIC STRUCTURES

V.V. Romaka¹, Yu. Stadnyk², L. Romaka², V. Krajovskii¹,
R. Korzh¹, T. Kovbasyuk¹

¹ Lviv Polytechnic National University,
S. Bandera Str. 5, 79013, Lviv, Ukraine

² Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005, Lviv, Ukraine
e-mail: romakal@franko.lviv.ua

Crystal and electronic structures of the $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ semiconductive solid solution were investigated in the concentration region $x = 0\text{--}0.4$. The $n\text{-HfNiSn}$ ternary intermetallic semiconductor (MgAgAs structure type, space group $F4\text{-}3m$) is doped by the Co impurity and the structure of the obtained $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ solid solution is determined by X-ray diffraction. The alloys were prepared by arc melting the stoichiometric amounts of the constituent elements, annealed at 1 073 K for 720 hours and cold water quenched. X-ray phase analysis of the samples was carried out using the

powder patterns obtained on DRON-2.0 (FeK α radiation) diffractometer, the data for the crystal structure refinements were collected at room temperature using Guinier-Huber image plate system powder diffractometer (CuK α_1 radiation). The static magnetic susceptibility χ was measured by Faraday balance technique at 300 K in the magnetic fields up to 0.1 T. The limit of solubility of Co atoms in the HfNiSn stannide was established using X-ray analysis and confirmed by thermodynamic calculations ($x \approx 0.3$). The mechanism of simultaneous generation of structural defects with the acceptor nature was established. The results of modeled crystal and electronic structures are in a good agreement with the results of the magnetic properties of HfNi $_{1-x}$ Co $_x$ Sn solid solution. The analysis of the possible mechanisms of conduction of the HfNi $_{1-x}$ Co $_x$ Sn semiconductive solid solution was carried out.

Key words: solid solution, crystal structure, electronic structure.

Стаття надійшла до редколегії 28.10.2014

Прийнята до друку 30.12.2014