

УДК 621.315.592

## Механизм генерирования структурных дефектов и особенности зонной структуры полупроводника $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$

© В.А. Ромака<sup>\*†¶</sup>, Р. Рогл<sup>\*</sup>, В.В. Ромака<sup>+</sup>, Ю.В. Стаднык<sup>■</sup>, В.Я. Крайовский<sup>+</sup>,  
D. Kaczorowski<sup>♦</sup>, И.Н. Наконечный<sup>+</sup>, А.М. Горынь<sup>■</sup>

\* Институт прикладных проблем механики и математики им. Я. Пидстрыгача Национальной академии наук Украины, 79060 Львов, Украина

† Национальный университет „Львовская политехника“, 79013 Львов, Украина

• Венский университет, A-1090 Вена, Австрия

■ Львовский Национальный университет им. И. Франко, 79005 Львов, Украина

♦ Институт низких температур и структурных исследований Польской академии наук, 50950 Вроцлав, Польша

(Получена 24 декабря 2014 г. Принята к печати 31 декабря 2014 г.)

Исследованы кристаллическая и электронная структуры, магнитные, энергетические и кинетические характеристики полупроводника  $n\text{-HfNiSn}$ , сильно легированного акцепторной примесью Co ( $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ ), в диапазонах температур  $T = 80\text{--}400\text{ K}$ , концентрации кобальта  $N_A^{\text{Co}} \approx 9.5 \cdot 10^{19}\text{--}5.7 \cdot 10^{21}\text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.005\text{--}0.30$ ) и напряженности магнитного поля  $H \leq 10\text{ кЭ}$ . Установлен механизм изменения степени компенсации полупроводника как результат трансформации кристаллической структуры в процессе легирования, приводящий к генерированию структурных дефектов акцепторной и донорной природы. Результаты расчета электронной структуры согласуются с экспериментальными данными, а полупроводник  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$  является перспективным термоэлектрическим материалом. Обсуждение результатов ведется в рамках модели сильно легированного и компенсированного полупроводника Шкловского–Эфроса.

### 1. Введение

Предыдущие исследования [1] показали, что легирование полупроводника  $n\text{-HfNiSn}$  атомами Co ( $3d^74s^2$ ) путем замещения Ni ( $3d^84s^2$ ) сопровождается сложными структурными изменениями, а в кристалле генерируются как дефекты акцепторной природы (замещение Co на Ni), так и донорной в результате частичного занятия атомами Sn ( $4d^{10}5s^25p^2$ ) позиции Ni. Легирование также существенно изменяет степень компенсации и, как следствие, электронную структуру полупроводника, в частности положение уровня Ферми  $\epsilon_F$ , ширину запрещенной зоны  $\epsilon_g$ , плотность состояний на уровне Ферми. Кроме того, прецизионные структурные исследования [1] установили, что в  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ ,  $x = 0.04\text{--}0.30$ , кристаллографическая позиция Hf ( $4a$ ) содержит только атомы Hf.

В то же время в работе [2] показано, что кристаллическая структура соединения  $\text{HfNiSn}$  является неупорядоченной: кристаллографическая позиция  $4a$  атомов Hf ( $5d^26s^2$ ) частично, до 1%, занята атомами Ni, что генерирует в кристалле структурные дефекты донорной природы и объясняет природу „априорного легирования“ донорами. В этом случае формулу полупроводника можно записать:  $(\text{Hf}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{NiSn}$ ,  $y \leq 0.01$ . Учитывая, что в [1] исследования проведены на образцах состава  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ ,  $x = 0.04\text{--}0.30$ , это не позволило изучить изменения кристаллической и электронной структур

при меньших концентрациях примеси, когда происходит упорядочение кристаллической структуры, поскольку в образцах с  $x \geq 0.04$  структура упорядочена (структурные дефекты в  $4a$  отсутствовали).

В данном контексте интерес вызывают исследования механизмов проводимости в области концентраций  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ , когда, с одной стороны, происходит замещение атомов Ni в позиции  $4c$  атомами Co (легирование акцепторами), а с другой — вытеснение  $\sim 1\%$  атомов Ni [2] с позиции  $4a$  атомами Hf (уменьшение доноров при „залечивании“ структурных дефектов). Результаты исследований имеют также практический интерес, поскольку именно в этой области концентраций в интерметаллических полупроводниках (тип структуры  $\text{MgAgAs}$ , пространственная группа  $F\bar{4}3m$ ) обнаружена наибольшая эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую [4–6]. Полученные результаты позволят прогнозировать поведение кинетических параметров полупроводника при изменении температуры и концентрации, а также реализовать условия максимально эффективного преобразования тепловой энергии в электрическую [7]. Результаты работы лежат в основе технологии получения нового термоэлектрического материала  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ .

### 2. Методики исследований

Исследовалась кристаллическая структура, рассчитана плотность электронных состояний (DOS), измерены

¶ E-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

кинетические и вычислены энергетические характеристики  $n$ -HfNiSn, сильно легированного [8] Co путем замещения атомов Ni. Образцы синтезированы в лаборатории Института физической химии Венского университета. Гомогенизирующий отжиг образцов проведен в вакуированных кварцевых ампулах на протяжении 720 ч при температуре 1073 К. Методом рентгеноструктурного анализа (метод порошка, дифрактометр Guinier-Huber image plate system,  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение) с использованием программы Fullprof [9] рассчитаны значения периодов кристаллической решетки  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ . Химический и фазовый составы образцов контролировались сканирующим электронным микроскопом (SEM, Zeiss Supra 55VP) и микрозондовым анализатором (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Расчеты DOS проведены методом ККР в приближении когерентного потенциала (CPA) и локальной плотности (LDA) [10]. Для расчетов использовались экспериментальные значения постоянной решетки на  $k$ -сетке размером  $10 \times 10 \times 10$  и тип параметризации обменно-корреляционного потенциала Moruzzi–Janak–Williams [11]. Ширина энергетического окна, охватываемая контуром, составляла 16 эВ. Число значений энергии для расчетов DOS равно 1000. Измерялись температурные и концентрационные зависимости удельного сопротивления ( $\rho$ ), коэффициента термоэдс ( $\alpha$ ) относительно меди и магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) методом Фарадея в диапазонах температур  $T = 80\text{--}400$  К, концентрации кобальта  $N_A^{\text{Co}} \approx 9.5 \cdot 10^{19}\text{--}5.7 \cdot 10^{21}$   $\text{см}^{-3}$  ( $x = 0.005\text{--}0.30$ ) и напряженности магнитного поля  $H \leq 10$  кЭ.

### 3. Исследование структурных особенностей $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$

Рентгеновские фазовый и структурный анализы показали, что образцы  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ ,  $x = 0\text{--}0.30$ , являются однофазными, дифрактограммы индексируются в структурном типе MgAgAs [6], а брегговский фактор несоответствия  $R_{\text{Br}}$  модели кристаллической структуры экспериментальным результатам рентгеновских отражений не превышает 4%. В образцах с большим содержанием Co ( $x > 0.30$ ) на дифрактограммах присутствуют следы других фаз, указывая на ограниченную растворимость Co в матрице соединения HfNiSn. Полученный экспериментальный результат ограниченной растворимости Co согласуется с результатами термодинамических расчетов, в частности изменения значений свободной энергии  $\Delta G$   $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$  (рис. 1, *b*). На рис. 1, *b* видно, что при условии гомогенизирующего отжига образцов при температуре 1073 К растворимость атомов Co не должна быть меньше от значений  $x \approx 0.27\text{--}0.30$  (мин на зависимости  $\Delta G(x)$ ).

Закономерное увеличение значений периода элементарной ячейки  $a(x)$   $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$  (рис. 1, *a*) согласуется с разницей атомных радиусов Ni ( $r_{\text{Ni}} = 0.124$  нм) и Co ( $r_{\text{Co}} = 0.125$  нм), косвенно указывая на замещение атомов Ni на Co. „Завал“ зависимости  $a(x)$   $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$

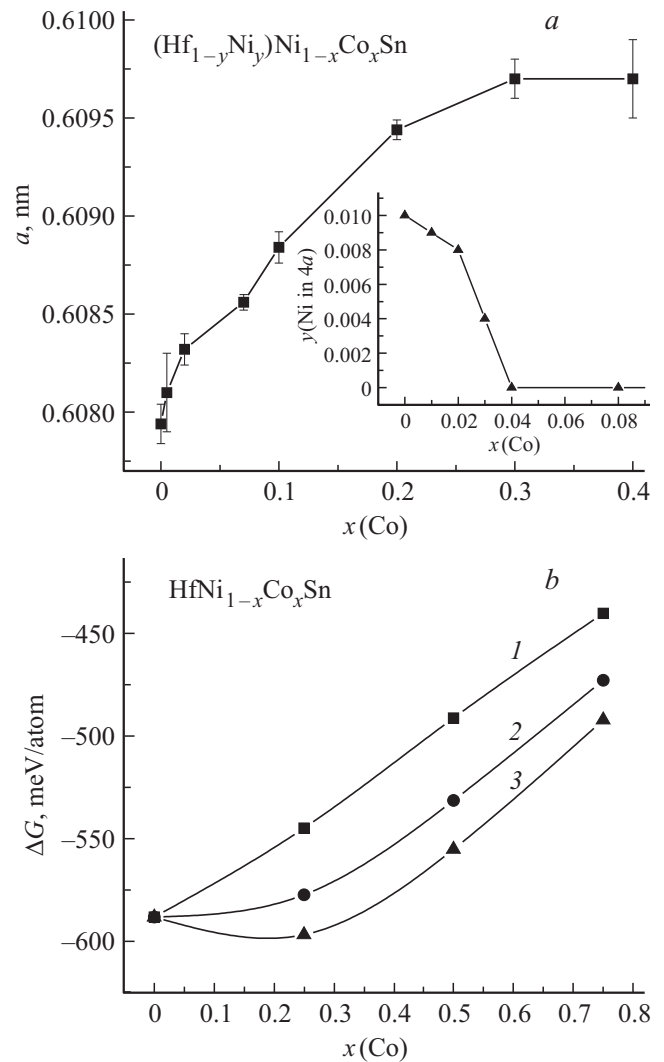


Рис. 1. Изменение значений периода кристаллической решетки  $a(x)$  (*a*) и свободной энергии  $\Delta G$  (*b*)  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$  при разных температурах отжига образцов, К: 1 — 0, 2 — 673, 3 — 1073.

при  $x > 0.30$  подтверждает вывод о существовании предела растворимости Co.

Детальное уточнение параметров атомного замещения и занятости позиции  $4a$  атомов Hf в структуре HfNiSn показало, что наименьшие значения  $R_{\text{Br}}$ -фактора ( $R_{\text{Br}} = 3.2\%$ ) получены для модели структуры, у которой позиция атомов Hf частично занята атомами Ni в соотношении  $\text{Hf}/\text{Ni} \approx 0.99/0.01$ . Данный результат соответствует полученному в [2]. Рентгеноструктурные исследования также показали, что легирование одновременно порождает изменения в позиции  $4a$  атомов Hf. В интервале концентрации  $0 \leq x \leq 0.04$  в кристалле происходит вытеснение  $\sim 1\%$  атомов Ni [2] в позиции  $4a$  атомами Hf (см. вставку на рис. 1, *a*), а структура  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$  становится упорядоченной со 100% занятостью правильных систем точек атомов Hf и Ni(Co) („залечивание“ структурных дефектов).

Обращает на себя внимание наличие локального максимума на зависимости  $a(x)$  при  $x \approx 0.02$ . Такая, на первый взгляд, незначительная деталь в поведении  $a(x)$  является проявлением изменений в позиции 4a атомов Hf и характерна для всех ранее изученных полупроводников:  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$  [12],  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  [13],  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  [14]. Действительно, если в исходной структуре  $\text{HfNiSn}$  позиция атомов Hf частично занята атомами меньшего размера, Ni, то при легировании Co на участке концентраций  $0 \leq x \leq 0.04$  Ni вытесняется более крупными атомами Hf ( $r_{\text{Hf}} = 0.158$  нм). При  $x \geq 0.04$ , когда все атомы Ni вытеснены с позиции 4a атомов Hf (см. вставку на рис. 1, a), происходит только замещение Ni в позиции 4c ббльшими атомами Co (легирование акцепторами). В таком случае, амплитуда изменения периода ячейки  $a$   $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$  (угол наклона  $a(x)$ ) на участках  $0 \leq x \leq 0.04$  и  $x \geq 0.04$  будет различной. В первом случае изменение более значительно, поскольку вклад в изменение  $a(x)$  одновременно вносят два процесса: вытеснение Ni с позиции атомов Hf (4a) и замещение Ni (4c) на Co.

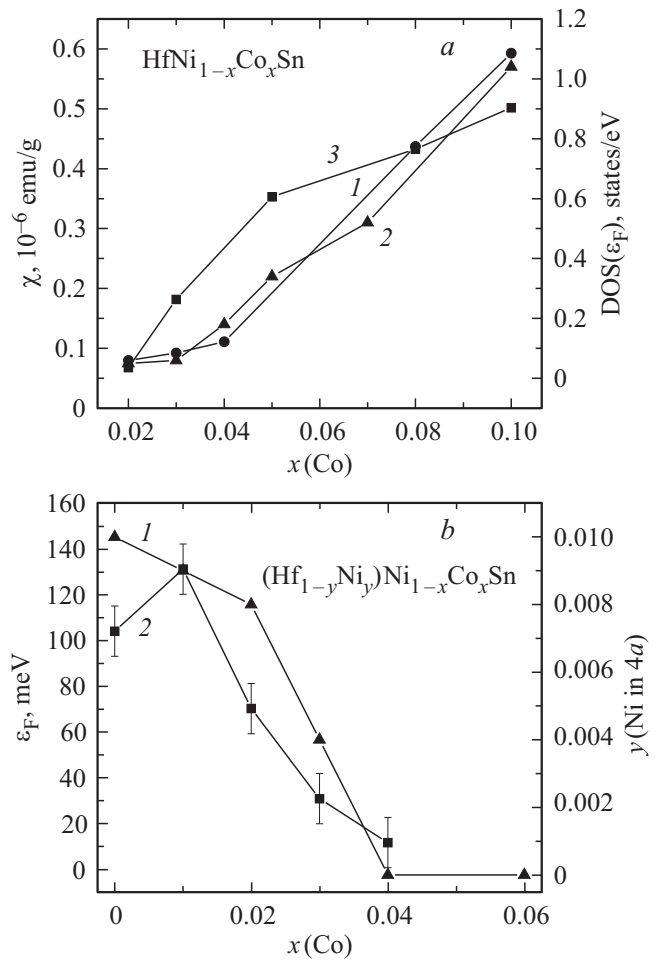
Полученный экспериментальный результат совпадает с результатами расчета модели кристаллической структуры  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$  и подтверждает выводы [2] о неупорядоченности кристаллической структуры соединения  $\text{HfNiSn}$ . Необходимо отметить, что структурные исследования не выявили изменений в подрешетке Sn, о которых шла речь в работе [1], поскольку точность рентгеновских методов лежит за пределами возможных структурных изменений.

Таким образом, структурные исследования  $n$ - $\text{HfNiSn}$ , легированного Co путем замещения Ni, выявили два механизма структурных изменений: уменьшение и ликвидация структурных дефектов донорной природы из-за „залечивания“ дефектов в позиции 4a (до  $x \approx 0.04$ ) и увеличение дефектов акцепторной природы в позиции 4c ( $0 < x \leq 0.30$ ), что изменяет степень компенсации полупроводника.

#### 4. Исследование электронной структуры $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$

Для прогнозирования поведения уровня Ферми  $\epsilon_F$ , ширины запрещенной зоны  $\epsilon_g$ , кинетических характеристик  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$  проведен расчет плотности электронных состояний DOS на основе результатов структурных исследований. Для максимального согласования результатов расчета и эксперимента учитывались все выявленные структурные дефекты, изменяющие локальную симметрию кристалла, например разная степень занятости кристаллографической позиции как собственными атомами (вакансии), так и атомами внедрения (например, Ni в позиции Hf).

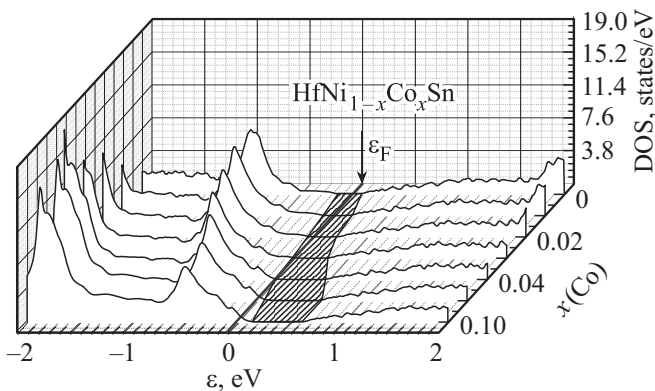
На рис. 2, a приведены результаты расчета плотности электронных состояний на уровне Ферми DOS ( $\epsilon_F$ ) для двух вариантов кристаллической структуры и значений



**Рис. 2.** Изменение значений магнитной восприимчивости  $\chi$  (1), плотности электронных состояний на уровне Ферми  $\text{DOS}(\epsilon_F)$  для упорядоченной (2) и неупорядоченной (3) структуры (a) и концентрации атомов Ni в позиции Hf (4a) (1), рассчитанного положения  $\epsilon_F(x)$  (2) (b)  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ .

магнитной восприимчивости  $\chi$   $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ . Учитывая, что  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ ,  $> 0.01$ , парамагнетик Паули, у которого магнитная восприимчивость  $\chi$  определяется исключительно электронным газом, а ее значение пропорционально плотности состояний на уровне Ферми, результаты рис. 2, a позволяют сделать важный вывод о кристаллической структуре полупроводника. Близость хода измеренных значений  $\chi(x)$  и  $\text{DOS}(\epsilon_F)$  для случая упорядоченной модели структуры  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$  подтверждает вывод об упорядоченности  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$  при  $x > 0.01$ . Это возможно, если в процессе легирования атомы Ni покидают позицию Hf (4a), которую частично занимали, изменяя степень компенсации и положение уровня Ферми  $\epsilon_F$   $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ .

Поскольку в  $n$ - $\text{HfNiSn}$  уровень Ферми  $\epsilon_F$  расположен вблизи зоны проводимости, легирование полупроводника акцепторами приведет к дрейфу  $\epsilon_F$  в глубину запрещенной зоны, на что указывает рост зависимости  $\epsilon_F(x)$  в диапазоне  $x = 0-0.01$  (рис. 2, b). При кон-



**Рис. 3.** Расчет плотности электронных состояний DOS  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ . Заштрихована запрещенная зона.

центрации  $x \approx 0.02$  уровень Ферми пересечет середину запрещенной зоны и будет дрейфовать к уровню протекания валентной зоны; дырки станут основными носителями тока и их концентрация будет расти. При концентрации  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ ,  $x \approx 0.06$ ,  $\varepsilon_F(x)$  пересечет уровень протекания валентной зоны: реализуется переход проводимости диэлектрик–металл [8]. Сравнение хода рассчитанной зависимости  $\varepsilon_F(x)$  и уменьшения концентрации Ni в позиции атомов Hf (4a) показывает, что наибольшая скорость движения уровня Ферми наблюдается на участке, когда в кристалл одновременно вводят акцепторы и уменьшается число доноров из-за „залечивания“ дефектов донорной природы.

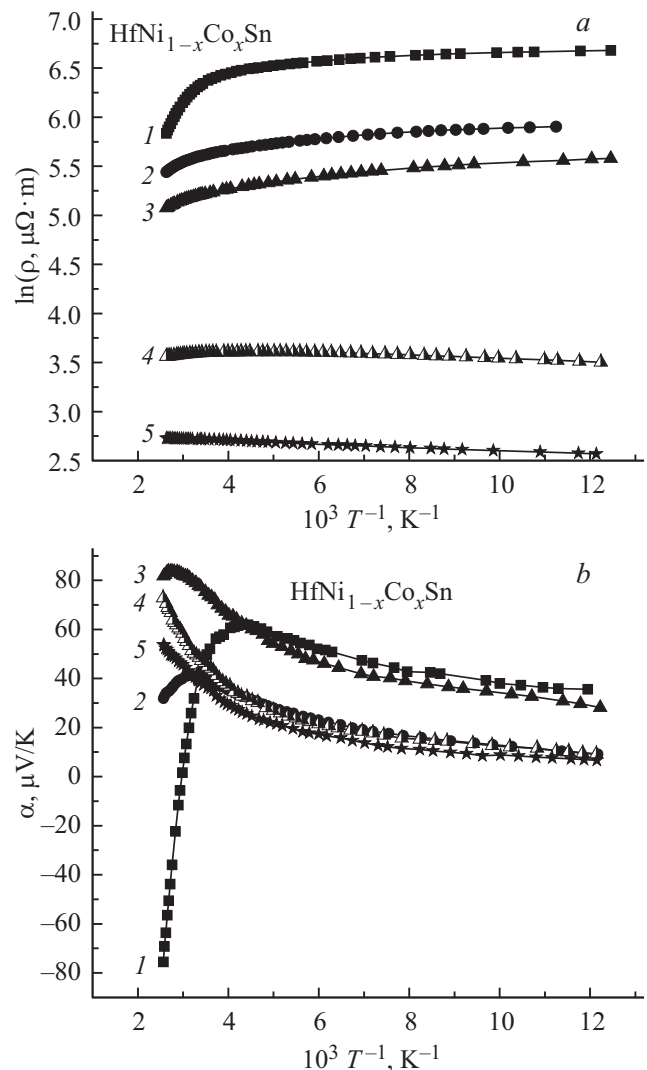
На рис. 3 приведена обобщенная модель электронной структуры  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ , отражающая изменение ширины запрещенной зоны (заштрихованная область), положение уровня Ферми  $\varepsilon_F$  относительно краев зон непрерывных энергий. Полученный результат позволяет прогнозировать механизмы проводимости и поведение кинетических параметров полупроводника в широком диапазоне температур и концентрации примеси.

## 5. Исследование кинетических и энергетических характеристик $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$

Температурные и концентрационные зависимости удельного сопротивления и коэффициента термоэдс для образцов  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ ,  $x = 0-0.30$ , показаны на рис. 4 и 5. Видно, что зависимости  $\ln \rho(1/T)$  и  $\alpha(1/T)$  для  $x = 0-0.20$  являются типичными для легированных и компенсированных полупроводников с высоко- и низкотемпературными активационными участками, указывая на наличие нескольких активационных механизмов проводимости [8]. Отсутствие активационных участков на зависимости  $\ln \rho(1/T)$  для  $x = 0.30$  и рост значений удельного сопротивления с температурой указывают на пересечение уровней Ферми и протекания валентной зоны (переход проводимости диэлектрик–металл).

Подобное поведение температурных зависимостей удельного сопротивления прогнозировалось расчетами электронной структуры  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ . В то же время расчеты показывали, что уровень Ферми  $\varepsilon_F$  намного раньше пересечет уровень протекания валентной зоны ( $x \approx 0.06$ ). Поскольку при расчетах учитывались два экспериментально установленные фактора, изменяющие степень компенсации полупроводника, — уменьшение и ликвидация структурных дефектов донорной природы (до  $x \approx 0.04$ ) и увеличение дефектов акцепторной природы ( $0 < x \leq 0.30$ ), — то установленная несогласованность может быть проявлением механизма генерирования доноров, предсказанного в [1], „тормозящего“ движение уровня Ферми  $\varepsilon_F$  в направлении валентной зоны.

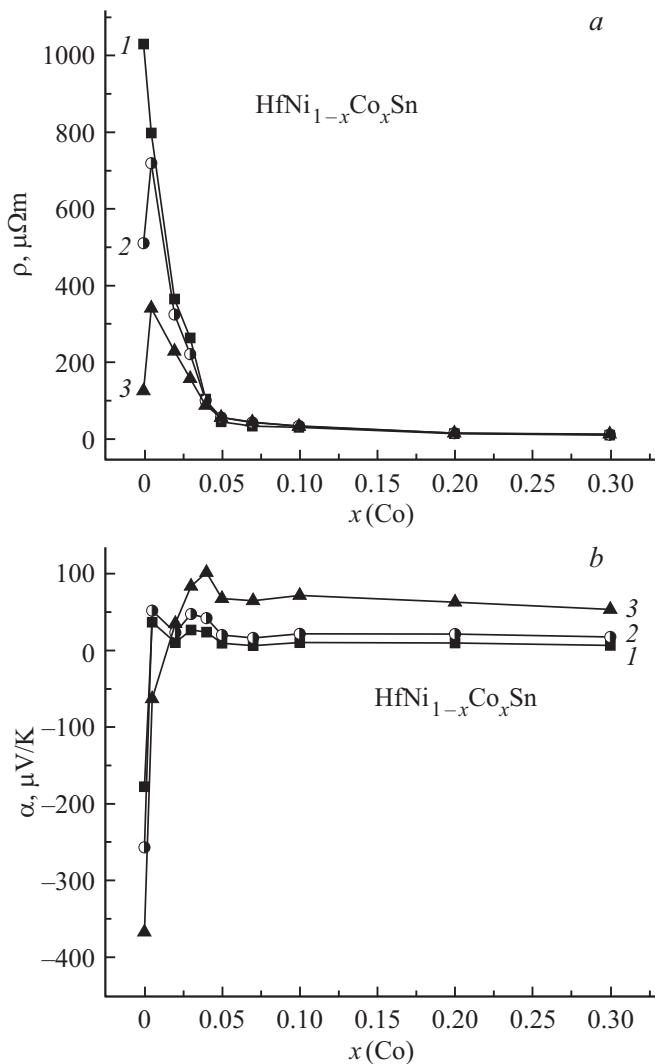
Расчеты предсказывали, что легирование *n*- $\text{HfNiSn}$  наименьшими концентрациями акцепторной примеси Co приведет к увеличению удельного сопротивления  $\rho$  из-за уменьшения числа свободных электронов, захва-



**Рис. 4.** Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  (a) и коэффициента термоэдс  $\alpha$  (b)  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ : 1 —  $x = 0.005$ , 2 —  $x = 0.02$ , 3 —  $x = 0.03$ , 4 —  $x = 0.10$ , 5 —  $x = 0.30$ .

ченных акцепторами. Однако экспериментальные результаты показывают, что, например, при  $T = 80$  К значения  $\rho(x)$  уменьшаются от  $\rho_{x=0} = 1029.1$  мкОм·м до  $\rho_{x=0.005} = 759.6$  мкОм·м и  $\rho_{x=0.02} = 366.2$  мкОм·м. В то же время на зависимостях  $\rho(x)$  при  $160 \text{ К} \leq T$  появляются максимумы (рис. 4, b).

В чем причина такого, на первый взгляд, нелогичного поведения  $\rho(x)$  HfNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Sn? Для ответа обратимся к температурным (рис. 5, a) и концентрационным (рис. 5, b) зависимостям коэффициента термоэдс. Отрицательные значения  $\alpha$  n-HfNiSn указывают на электроны как основные носители тока. В то же время уже при наименьшей в эксперименте концентрации акцепторов ( $x = 0.005$ ) значения коэффициента термоэдс  $\alpha$  становятся положительными. Например, при  $T = 80$  К значения  $\alpha$  изменяются от  $\alpha_{x=0} = -178.1$  мкВК<sup>-1</sup> до  $\alpha_{x=0.005} = 35.8$  мкВК<sup>-1</sup> и  $\alpha_{x=0.02} = 9.4$  мкВК<sup>-1</sup>, указывая на увеличение числа свободных дырок в результате приближения уровня Ферми  $\epsilon_F$  к уровню протекания ва-



**Рис. 5.** Изменение значений удельного сопротивления  $\rho(x)$  (a) и коэффициента термоэдс  $\alpha(x)$  (b) HfNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Sn при разных температурах, К: 1 — 80, 2 — 160, 3 — 380.

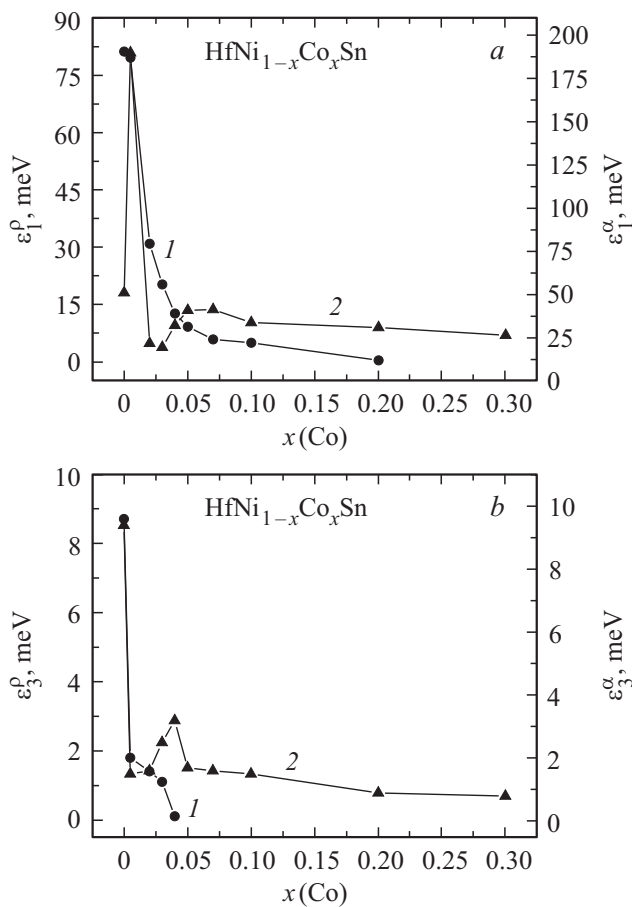
лентной зоны. Концентрации акцепторов при  $x = 0.005$  достаточно, чтобы изменить тип проводимости. Такая „ускоренная“ перекомпенсация понятна и вызвана тем, что на этом участке концентрации одновременно работают два механизма: уменьшение числа доноров из-за „залечивания“ дефектов донорной природы и генерирование акцепторов.

С другой стороны, увеличение значений  $\rho(x)$  HfNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Sn прогнозировалось как результат уменьшения числа свободных электронов в пределах одного типа проводимости, электронного. Однако уже при  $x = 0.005$  тип проводимости изменился и дырки стали основными носителями тока. Мы „перепрыгнули“ концентрацию акцепторов, при которой проводимость HfNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Sn определяли бы свободные электроны, а сравнение значений удельного сопротивления корректно лишь в пределах одного типа проводимости. Так, факт увеличения значений  $\rho(x)$  при больших температурах (рис. 4, b), например при  $T = 160$  К от  $\rho_{x=0} = 511.3$  мкОм·м до  $\rho_{x=0.005} = 719.3$  мкОм·м, носит случайный характер, поскольку при  $x = 0$  проводимость определяют электроны, а при  $x = 0.005$  — дырки. В то же время увеличение концентрации акцепторов в полупроводнике дырочного типа HfNi<sub>0.995</sub>Co<sub>0.005</sub>Sn прогнозировано приводит к увеличению концентрации дырок и, как результат, уменьшению значений  $\rho(x)$  ( $\rho_{x=0.02} = 325.9$  мкОм·м), что и предсказано расчетами.

Из активационных участков зависимостей  $\ln\rho(1/T)$  вычислены значения энергии активации  $\epsilon_1^0$  с уровня Ферми  $\epsilon_F$  на уровне протекания зон непрерывных энергий и прыжки электронов с энергиями, близкими к энергии Ферми, а с активационных участков  $\alpha(1/T)$  — значения энергий активации  $\epsilon_1^\alpha$  и  $\epsilon_3^\alpha$ , которые пропорциональны соответственно значениям амплитуды модуляции зон непрерывных энергий и мелкомасштабной флуктуации сильно легированного и компенсированного полупроводника [15,16] (рис. 6).

Несмотря на близость значений энергии активации  $\epsilon_1^0$  для концентраций  $x = 0$  и  $x = 0.005$ :  $\epsilon_1^0(x = 0) = 81.3$  мэВ и  $\epsilon_1^0(x = 0.005) = 79.7$  мэВ (рис. 6, a), физическая суть этих значений различна. При  $x = 0$  значение  $\epsilon_1^0$  дает энергетическую щель между уровнем Ферми  $\epsilon_F$  и уровнем протекания зоны проводимости, а в случае  $x = 0.005$  — между  $\epsilon_F$  и уровнем протекания валентной зоны. Корректным было бы не соединять значение  $\epsilon_1^0(x = 0)$  с зависимостью  $\epsilon_1^0(x)$ . Введение в p-HfNi<sub>0.995</sub>Co<sub>0.005</sub>Sn акцепторной примеси Co уменьшает энергетическую щель между уровнями Ферми  $\epsilon_F$  и протекания валентной зоны.

Заслуживает внимания следующий факт. Если введение акцепторной примеси Co в n-HfNiSn происходит по линейному закону, то при условии неизменности концентрации неконтролируемых доноров степень компенсации полупроводника (соотношение ионизированных акцепторов и доноров) должна изменяться подобным образом, задавая скорость дрейфа уровня Ферми  $\epsilon_F$  к уровню протекания валентной зоны.



**Рис. 6.** Изменение значений энергий активации  $\varepsilon_1^\rho$  (1),  $\varepsilon_1^\alpha$  (2) (a) и  $\varepsilon_3^\rho$  (1),  $\varepsilon_3^\alpha$  (2) (b)  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ .

Однако, как следует из рис. 6, а, скорость изменения положения уровня Ферми относительно уровня протекания валентной зоны в диапазоне концентраций  $x = 0.02-0.05$  во много раз больше, чем в диапазоне  $x = 0.05-0.20$ . Такая нелинейность свидетельствует о том, что в реальном кристалле  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$  соотношение числа акцепторов и доноров изменяется не по линейному закону, что возможно только при условии генерирования структурных дефектов донорной природы, которые нами не обнаружены и, как результат, не учитывались в расчетах. Такие дефекты, как предполагают в работе [1], возникают в результате появления вакансий в позиции атомов Sn при частичном занятии ими позиции атомов Ni. Генерирование доноров по указанному механизму может „притормаживать“ движение уровня Ферми в направлении валентной зоны и быть причиной частичного несоответствия результатов расчета и эксперимента.

Введение в  $n\text{-HfNiSn}$  акцепторной примеси Co ожидаемо приводит к увеличению степени компенсации, о чем свидетельствует резкое увеличение амплитуды модуляции зон непрерывных энергий  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  (рис. 6, а, кривая 2). Однако, как уже отмечалось, при  $x = 0.005$  мы получаем полупроводник дырочного типа проводимости, а

увеличение концентрации акцепторов в полупроводнике  $p$ -типа уменьшает степень его компенсации, на что и указывает резкое уменьшение значений  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  на участке концентраций  $x = 0.005-0.03$ .

Рост зависимости  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  на участке  $x = 0.03-0.07$ , когда по идее должны генерироваться только акцепторы, свидетельствует о росте степени компенсации, что возможно только при появлении в кристалле доноров. Таким механизмом генерирования доноров может быть уже упомянутый механизм образования вакансий в позиции атомов Sn. При этом необходимо отметить, что концентрация генерированных акцепторов превосходит концентрацию генерированных доноров, поскольку уровень Ферми медленно, но движется в направлении уровня протекания валентной зоны.

Кроме того, имеет место корреляция в поведении значений энергии активации  $\varepsilon_1^\rho$  с уровня Ферми на уровне протекания зон непрерывных энергий и амплитуды модуляции зон непрерывных энергий  $\varepsilon_1^\alpha$ , а также энергии активации прыжковой проводимости  $\varepsilon_3^\rho$  по состояниям, близким к энергии Ферми, и амплитуды мелкомасштабной флуктуации  $\varepsilon_3^\alpha$  сильно легированного и компенсированного полупроводника [15,16] (рис. 6).

## 6. Заключение

Таким образом, исследования кристаллической и электронной структур, магнитных, кинетических и энергетических характеристик  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$  позволили установить сложный механизм изменения степени компенсации полупроводника как результат трансформации кристаллической структуры в процессе легирования, приводящий к генерированию структурных дефектов акцепторной и донорной природы.

Работа выполнена в рамках грантов Национальной академии наук Украины (№ 0113U007687) и Министерства образования и науки Украины (№ 0114U005464).

## Список литературы

- [1] В.А. Ромака, Р. Rogl, Ю.В. Стаднык, В.В. Ромака, Е.К. Нлил, В.Я. Крайовский, А.М. Горынь. ФТП, **46** (9), 1130 (2012).
- [2] V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, V. Kravovskiy. *Intermetallics*, **35**, 45 (2013).
- [3] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G.P. Meisner. *Phys. Rev. B*, **59** (13), 8615 (1999).
- [4] T.M. Tritt, M.A. Sabramanian. *MRS Bulletin*, **31** (3), 188 (2006).
- [5] G.S. Nolas, J. Poon, M. Kanatzidis. *MRS Bulletin*, **31** (3), 199 (2006).
- [6] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стаднык. *Интерметаллические полупроводники: свойства и применения* (Львов, Львовская политехника, 2011).
- [7] Л.И. Анатычук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства* (Киев, Наук. думка, 1979).
- [8] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).

- [9] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal. Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7, **378–381** (2001).
- [10] M. Schroter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy. Phys. Rev. B, **52**, 188 (1995).
- [11] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams. *Calculated electronic properties of metals* (N.Y., Pergamon Press, 1978).
- [12] В.А. Ромака, Р. Rogl, Ю.В. Стаднык, В.В. Ромака, Е.К. Нїл, В.Я. Крайовский, А.М. Горынь. ФТП, **47** (9), 1157 (2013).
- [13] В.А. Ромака, Р. Rogl, В.В. Ромака, Ю.В. Стаднык, Р.О. Корж, В.Я. Крайовский, А.М. Горынь. ФТП, **48** (12), 1585 (2014).
- [14] В.А. Ромака, Р. Rogl, В.В. Ромака, D. Kaczorowski, Ю.В. Стаднык, Р.О. Корж, В.Я. Крайовский, Т.М. Ковбасюк. ФТП, **49** (3), 299 (2015).
- [15] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. ЖЭТФ, **61**, 816 (1971).
- [16] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. ЖЭТФ, **62**, 1156 (1972).

Редактор Т.А. Полянская

## Mechanism of structural defects generation and peculiarities of band structure of $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ semiconductor

V.A. Romaka<sup>\*+</sup>, P. Rogl<sup>•</sup>, V.V. Romaka<sup>+</sup>,  
Yu.V. Stadnyk<sup>■</sup>, V.Ya. Krayovskyy<sup>+</sup>, D. Kaczorowski<sup>◆</sup>,  
I.M. Nakonechnyy<sup>+</sup>, A.M. Goryn<sup>■</sup>

\*Pidstryhach Institute for Applied Problems  
of Mechanics and Mathematics  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
79060 Lviv, Ukraine

+ National University „Lvivska Politechnika“,  
79013 Lviv, Ukraine

• Universitat Wien,  
A-1090 Wien, Asterreich

■ Ivan Franko Lviv National University,  
79005 Lviv, Ukraine

◆ Institute of Low Temperature  
and Structure Research Polish Academy of Sciences,  
50950 Wroclaw, Poland

**Abstract** The crystal and electronic structure, energy and kinetic properties of  $n\text{-HfNiSn}$ , heavily doped with Co acceptor impurity ( $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ ) in the ranges:  $T = 80\text{--}400\text{ K}$ , cobalt concentration  $N_A^{\text{Co}} \approx 9.5 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3} \text{--} 5.7 \cdot 10^{21}\text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.005\text{--}0.30$ ) and magnetic field  $H \leq 10\text{ kOe}$  were investigated. The mechanism of the degree of compensation of the semiconductor as the result of the crystal structure transformation during doping, leading to the generation of structural defects of the acceptor and donor nature was established. The results of the electronic structure calculation are in agreement with experimental data and the  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$  semiconductor is a promising thermoelectric material. The results are discussed in the framework of the heavily doped and compensated semiconductor model by Shklovsky–Efros.