

Особенности механизмов проводимости полупроводника n -HfNiSn, сильно легированного акцепторной примесью Rh

© В.А. Ромака^{†*}, Р. Rogl[‡], Ю.В. Стаднык^{*}, В.В. Ромака^{*}, Е.К. Нил[‡], В.Я. Крайовский^{*}, А.М. Горынь^{*}

[†] Институт прикладных проблем механики и математики им. Я. Пидстрыгача Национальной академии наук Украины, 79060 Львов, Украина

^{*} Национальный университет „Львовская политехника“, 79013 Львов, Украина

[‡] Институт физической химии Венского университета, А-1090 Вена, Австрия

^{*} Львовский Национальный университет им. И. Франко, 79005 Львов, Украина

[‡] Институт Нееля Национального центра научных исследований, 38042 Гренобль, Франция

(Получена 1 ноября 2012 г. Принята к печати 21 ноября 2012 г.)

Исследованы кристаллическая структура, распределение электронной плотности, энергетические, кинетические и магнитные характеристики интерметаллического полупроводника n -HfNiSn, сильно легированного акцепторной примесью Rh, в диапазонах температур $T = 80–400$ К, концентраций акцепторов $N_A^{\text{Rh}} \approx 9.5 \cdot 10^{19}–1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.005–0.10$) и в магнитных полях $H \leq 10$ кГс. Установлено, что легирование сопровождается одновременным уменьшением концентрации, ликвидацией структурных дефектов донорной природы (до $x \approx 0.02$) и увеличением концентрации структурных дефектов акцепторной природы ($0 < x \leq 0.10$). Выявлена зависимость степени компенсации полупроводника от температуры. Предложена модель пространственного расположения атомов в HfNi_{1-x}Rh_xSn, а основанные на ней результаты расчета электронной структуры согласуются с результатами исследований кинетических и магнитных характеристик полупроводника. Обсуждение результатов ведется в рамках модели сильно легированного и компенсированного полупроводника Шкловского–Эфроса.

1. Введение

Предлагаемая работа продолжает начатую в [1] программу исследований механизмов проводимости интерметаллического полупроводника n -HfNiSn как при различных способах легирования, так и при различных типах введенной примеси. Важность таких исследований объясняется тем, что материалы на основе n -HfNiSn имеют высокие значения термоэлектрической добротности (эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую) [2] и стабильные характеристики в температурном диапазоне $T = 1.7–1500$ К, а оптимизация параметров термоэлектрических материалов осуществляется путем сильного легирования полупроводника [3].

Так, в работе [1] представлены результаты исследования n -HfNiSn, позволившие по-иному, чем в [4], трактовать механизмы дефектообразования и, как результат, электропроводности полупроводника в широком температурном интервале. Был установлен механизм образования доноров в n -HfNiSn („априорное легирование“ [5]) как результат структурной неупорядоченности соединения HfNiSn. Суть неупорядоченности HfNiSn состоит в частичном, до ~ 2 ат%, занятии атомами Ni ($3d^8 4s^2$) кристаллографических позиций $4a$ атомов Hf ($5d^2 6s^2$), что и является источником структурных дефектов донорной природы.

Кроме того, в [1] также показано, что сильное легирование n -HfNiSn атомами Co, введенными в кристалл

путем замещения атомов Ni, запускает сложный механизм генерирования структурных дефектов различной природы и в разных концентрациях, изменяя степень компенсации полупроводника. В частности, введение атомов Co в соединение HfNiSn упорядочивает его кристаллическую структуру, которая остается таковой до концентраций Co в HfNi_{1-x}Co_xSn $x = 0.20$. Это означает, что атомы Ni возвращаются из „чужих“ кристаллографических позиций $4a$ в „собственные“ $4c$. Расчеты показали, что при составах HfNi_{1-x}Co_xSn, соответствующих $x \approx 0.02$, все атомы Ni покинут частично занятые ими позиции атомов Hf. Таким образом, введение в n -HfNiSn примеси Co в диапазоне концентраций $x = 0–0.02$ приводит к уменьшению и ликвидации в полупроводнике структурных дефектов донорной природы.

Параллельно атомы Co ($3s^7 4s^2$), занимая кристаллографические позиции атомов Ni ($4c$), генерируют в кристалле структурные дефекты акцепторной природы. Результатом таких структурных изменений явилось одновременное уменьшение в полупроводнике концентрации доноров (до $x \approx 0.02$) и рост концентрации акцепторов ($0 < x \leq 0.20$). Оказалось также, что при концентрациях атомов Co, соответствующих составам HfNi_{1-x}Co_xSn с $x \geq 0.20$, кроме генерирования акцепторов, наблюдалось частичное вытеснение атомов Ni ($4c$) атомами Sn ($4d^{10} 5s^2 5p^2$), что запускает процесс повторного разупорядочения кристаллической структуры и является новым источником структурных дефектов донорной природы. Такая компенсация доноров и акцепторов обеспечила как нахождение уровня Ферми (ϵ_F) в запрещенной

[†] E-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

зоне $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, так и наличие прыжкового механизма переноса заряда до концентрации акцепторной примеси кобальта $N_A^{\text{Co}} = 7.6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.40$), что нашло свое проявление в экспериментальных исследованиях электрокинетических характеристик полупроводника [1].

В этой связи резонно задаться вопросом: куда деваются, например, атомы Ni, вытесненные из своих кристаллографических позиций атомами Sn? На данный момент авторы не располагают окончательными результатами для ответа на этот вопрос в случае $n\text{-HfNiSn}$, однако в подобном полупроводнике $n\text{-ZrNiSn}$ недавно был обнаружен эффект аккумуляции избыточного количества атомов Ni в тетраэдрических пустотах его кристаллической структуры, а также установлена донорная природа такого структурного дефекта [6]. Можем предположить действенность такого механизма и при сильном легировании $n\text{-HfNiSn}$, однако это требует дополнительного изучения.

Отметим, что наше пристальное внимание при наличии возможностей исследовать в ведущих научных центрах пространственное расположение атомов в интерметаллических полупроводниках, в частности в $n\text{-TiNiSn}$, $n\text{-ZrNiSn}$, $n\text{-HfNiSn}$ и $p\text{-TiCoSb}$, механизмы образования в них структурных дефектов как при различных способах синтеза кристаллов („априорное легирование“), так и вновь образованных при введении в полупроводник легирующей примеси [5], обусловлено желанием построить ячейку Вигнера–Зейтца для расчета электронной структуры, максимально приближенную к реальному состоянию вещества. Это позволяет, в частности, прогнозировать характеристики новых материалов с высокой эффективностью преобразования тепловой энергии в электрическую.

Далее мы представим результаты изучения реакции полупроводника $n\text{-HfNiSn}$ на сильное легирование атомами Rh, введенными в кристалл путем замещения атомов Ni. Исследовалась кристаллическая структура, распределение плотности электронных состояний (DOS), электрокинетические, энергетические и магнитные характеристики $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$.

2. Методики исследований $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$

Методом рентгеноструктурного анализа получены значения периода кристаллической решетки $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, $x = 0\text{--}0.10$, и установлены ее параметры: координаты атомов, тепловые параметры, занятость кристаллографических позиций [7]. Использовались массивы данных, полученные методом порошка с пошаговой регистрацией интенсивности брэгговских отражений (дифрактометр Guinier–Huber image plate system, $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение, $8 \leq 2\theta \leq 100^\circ$ и ДРОН-4.0М, излучение $\text{Fe}(K\alpha_1 + K\beta)$, $30 \leq 2\theta \leq 100^\circ$). Для повышения точности структурных исследований расчет проводился с учетом брэгговских отражений

рентгеновского излучения α - и β -серий. Расчеты, связанные с расшифровкой и уточнением кристаллической структуры $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, выполнены с использованием программы WinCSD [8]. Фазовый и химический составы образцов контролировались сканирующим электронным микроскопом JEOL-840А. Расчет плотности электронных состояний (DOS) выполнен в рамках метода KKR–CPA–LDA (программа AkaiKKR [9]). Измерялись температурные и концентрационные зависимости удельного сопротивления (ρ), коэффициента термоэдс (α) и магнитной восприимчивости (χ) $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ в диапазонах температур $T = 80\text{--}400 \text{ К}$, концентрации родия $N_A^{\text{Rh}} \approx 9.5 \cdot 10^{19}\text{--}1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.005\text{--}0.10$) и индукции магнитного поля $H \leq 10 \text{ кГс}$.

3. Исследования кристаллической структуры $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$

Микронзондовый анализ концентрации атомов на поверхности и сколах образцов $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ показал их соответствие исходным составам шихты, что явля-

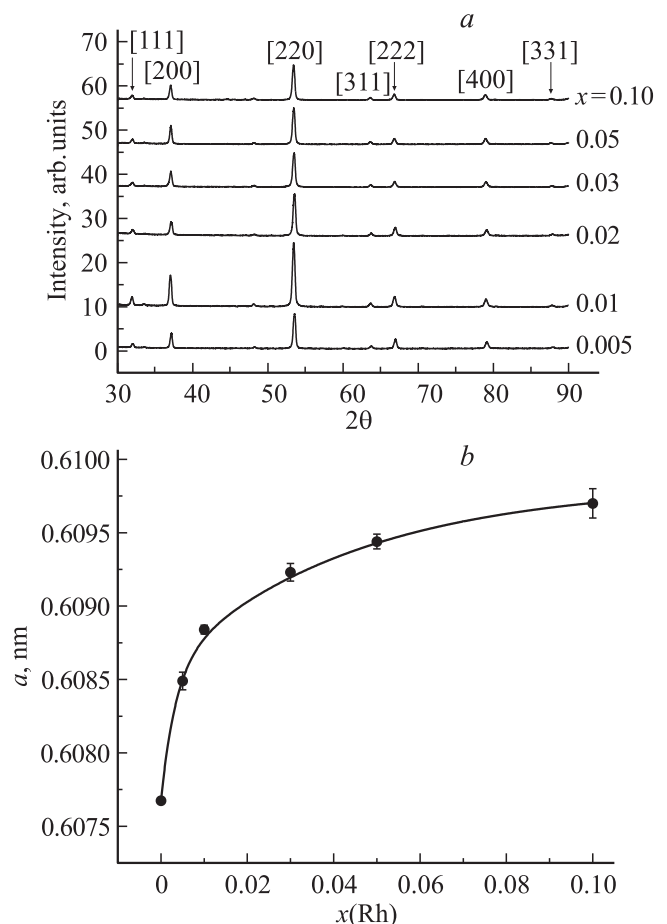


Рис. 1. Экспериментальные брэгговские отражения (а) и изменение периода кристаллической решетки в зависимости от концентрации Rh (b) $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$. Непроиндексированные максимумы принадлежат β -отражениям.

Распределение и параметры теплового колебания атомов в структуре соединения HfNi_{0.90}Rh_{0.10}Sn, определенные методом порошка ($a = 0.60945(6)$ нм, $R_{Br} = 4.41\%$).

Атомы	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{iso} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Hf	4a	0	0	0	0.11(10)
*Ni/Rh	4c	1/4	1/4	1/4	1.7(2)
Sn	4b	1/2	1/2	1/2	0.8(2)
Занятость позиций атомов					*Ni/Rh = 0.87(2)Ni + 0.13(2)Rh

Примечание. B_{iso} — параметр атомного смещения в изотропном приближении при использовании метода порошка; *Ni — кристаллографическая позиция атомов Ni, занятая статистической смесью атомов Ni и Rh; ПСТ — правильная система точек.

ется одним из экспериментальных доказательств прогнозируемого замещения атомов Ni на Rh. В свою очередь результаты рентгеновского фазового и структурного анализа показали, что все исследуемые образцы HfNi_{1-x}Rh_xSn являются однофазными (структурный тип MgAgAs, кубическая сингония, пространственная группа $F\bar{4}3m$), а на рентгеновских дифрактограммах брэгговских отражений отсутствуют отражения от других фаз, кроме основной (рис. 1, а).

Уточнение кристаллической структуры образцов HfNi_{1-x}Rh_xSn, $x = 0.005-0.10$, методом порошка с одновременным уточнением изотропных параметров атомного смещения B_{iso} и занятости кристаллографических позиций однозначно показало, что наименьшее значение коэффициента несоответствия R_{Br} модели структуры и массива брэгговских отражений получено для варианта упорядоченной кристаллической структуры. Суть упорядочения, как и в случае HfNi_{1-x}Co_xSn [1], состоит в возврате атомов Ni из частично занятых (до ~ 2 ат%) кристаллографических позиций Hf (4a) в „собственные“ кристаллографические позиции 4c при одновременном вытеснении примесными атомами Rh атомов Ni из позиции 4c (см. таблицу). Расчеты показывают, что при составах HfNi_{1-x}Rh_xSn, $x \geq 0.02$, все атомы Ni покинут занятые ими позиции 4a.

С учетом того факта, что атомный радиус Rh ($r_{Rh} = 0.134$ нм) превосходит атомный радиус Ni ($r_{Ni} = 0.125$ нм), логичным выглядит рост значений периода элементарной ячейки $a(x)$ HfNi_{1-x}Rh_xSn (рис. 1, б). В таком случае атомы Rh ($4d^85s^1$), занимая кристаллографические позиции 4c атомов Ni ($3d^84s^2$), генерируют в кристалле структурные дефекты акцепторной природы. Обращаем внимание на различную динамику изменения параметра элементарной ячейки $a(x)$ HfNi_{1-x}Rh_xSn в диапазонах концентраций Rh $x = 0-0.02$ и $x = 0.02-0.10$ (различный наклон зависимости $a(x)$). Как отмечено выше, упорядочение кристаллической структуры HfNi_{1-x}Rh_xSn сопровождается вытеснением атомами Hf атомов Ni из позиций 4a в позиции 4c. Поскольку атомный радиус Hf ($r_{Hf} = 0.159$ нм) намного превышает таковой для Ni, увеличение параметра элементарной ячейки при замещении атомов Ni

атомами Hf является ббльшим, чем при замещении атомов Ni атомами Rh, что и нашло свое экспериментальное подтверждение разными наклонами зависимости $a(x)$. Полученный экспериментальный результат полностью совпадает с результатами расчета модели кристаллической структуры HfNi_{1-x}Rh_xSn, а также подтверждает выводы [1] о неупорядоченности кристаллической структуры соединения HfNiSn. Отметим, что подобный эффект упорядочения кристаллической структуры полупроводника и наличие в зависимости $a(x)$ участков с быстрым и медленным изменением значений параметра элементарной ячейки имели место при легировании n -ZrNiSn редкоземельными металлами, вводимыми в кристалл путем замещения атомов Zr, атомный радиус которых превосходил таковой в Zr [10].

Таким образом, введение в структуру соединения HfNiSn примесных атомов Rh путем замещения атомов Ni сопровождается одновременным уменьшением и ликвидацией структурных дефектов донорной природы (до $x \approx 0.02$) и увеличением концентрации структурных дефектов акцепторной природы ($0 < x \leq 0.10$).

4. Исследования распределения электронной плотности HfNi_{1-x}Rh_xSn

Для прогнозирования поведения уровня Ферми ϵ_F , ширины запрещенной зоны ϵ_g , электрокинетических и магнитных характеристик интерметаллического полупроводника n -HfNiSn, легированного примесью Rh, осуществлен расчет распределения плотности электронных состояний (DOS) (рис. 2). Поскольку легирующая примесь Rh упорядочивает кристаллическую структуру полупроводника, все расчеты проведены для случая упорядоченной кристаллической структуры HfNi_{1-x}Rh_xSn. Замещение атомов Ni на Rh в соединении HfNiSn принципиально не изменяло наблюдаемую форму распределения электронной плотности в соответствии с гибридизацией между всеми элементами (рис. 2, а). Наблюдается увеличение „хвостов“ зон непрерывных энергий, что приводит к уменьшению значений эффективной запрещенной зоны HfNi_{1-x}Rh_xSn (см. вставку на рис. 2, б).

Легирование полупроводника электронного типа проводимости n -HfNiSn акцепторной примесью Rh сопровождается дрейфом уровня Ферми ϵ_F в направлении валентной зоны (рис. 2, а). При незначительных концентрациях легирующей примеси Rh будет наблюдаться увеличение степени компенсации полупроводника. При концентрациях атомов Rh, соответствующих составам HfNi_{1-x}Rh_xSn, $x \approx 0.02$, уровень Ферми пересечет середину запрещенной зоны, изменится тип проводимости полупроводника, а дырки станут главными носителями заряда. Расчеты показывают, что при составах HfNi_{1-x}Rh_xSn, $x > 0.10$, уровень Ферми пересечет уровень протекания валентной зоны — реализуется переход диэлектрик–металл (переход Андерсона) [2].

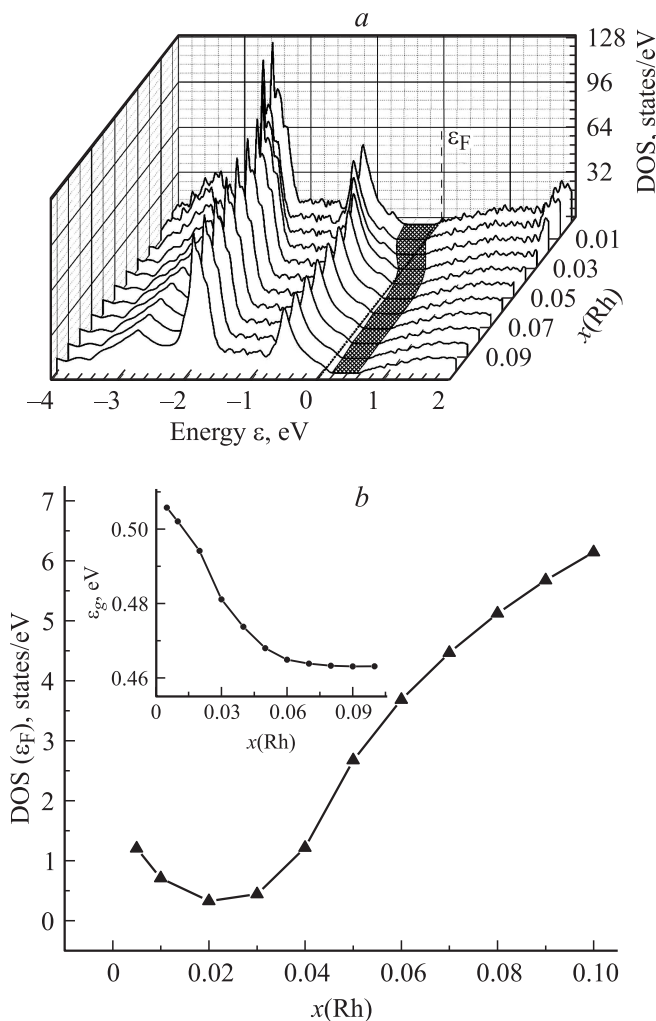


Рис. 2. Изменение профиля краев зон (а) и плотности состояний на уровне Ферми $DOS(\epsilon_F)$ (b) с концентрацией Rh в $HfNi_{1-x}Rh_xSn$. На вставке (b) — изменение ширины запрещенной зоны ϵ_g $HfNi_{1-x}Rh_xSn$ с концентрацией Rh.

Обращаем внимание на характер изменения расчетной плотности состояний на уровне Ферми $DOS(\epsilon_F)$ $HfNi_{1-x}Rh_xSn$ (рис. 2, b), в частности на наличие минимума при $x \approx 0.02$. С физической точки зрения прозрачным представляется наличие минимума плотности состояний на уровне Ферми при прохождении уровнем Ферми середины запрещенной зоны полупроводника (при $x \approx 0.02$). С другой стороны, структурные исследования показали, что в $HfNi_{1-x}Rh_xSn$, $x \approx 0.02$, будут „залечены“ все структурные дефекты донорной природы, существующие в исходном соединении $HfNiSn$, а генерироваться будут только структурные дефекты акцепторной природы. Именно этот физический процесс обуславливает как уменьшение рассчитанных значений плотности состояний на уровне Ферми $DOS(\epsilon_F)$ в $HfNi_{1-x}Rh_xSn$, $x < 0.02$, где электроны являются основными носителями заряда, так и увеличение значений $DOS(\epsilon_F)$ при $x \geq 0.02$, когда основными носителями

заряда будут дырки. Экспериментальные исследования $HfNi_{1-x}Rh_xSn$ дадут ответ на степень адекватности приведенных выше результатов расчета.

В качестве ремарки отметим, что очевидность корреляции результатов распределения электронной плотности и структурных исследований $HfNi_{1-x}Rh_xSn$ ни в коей мере нельзя трактовать как подтверждение одних другими. В данном случае первичным является именно прецизионное исследование кристаллической структуры $HfNi_{1-x}Rh_xSn$. Последнее позволяет максимально полно, в пределах возможностей современной аппаратной части структурных исследований и умения обработать полученный результат, учесть ее особенности при расчетах электронной структуры полупроводника. Результаты исследования электрокинетических, магнитных и иных характеристик призваны служить той обратной связью, которая позволит внести коррективы как в представление о пространственном расположении атомов в кристалле полупроводника, так и в расчет его электронной структуры (метод оптимизации модели кристаллической структуры на основе результатов расчета электронного спектра и физических свойств полупроводника [5]).

5. Исследования магнитных характеристик $HfNi_{1-x}Rh_xSn$

Экспериментальные исследования полевых и температурных зависимостей магнитной восприимчивости χ $HfNi_{1-x}Rh_xSn$ позволили получить результаты, которые укладываются в предложенную модель электронной структуры полупроводника. На рис. 3 приведены результаты измерений $\chi(x)$ при $T = 300$ К и индукции магнитного поля $H = 10$ кГс. Поскольку интерметаллический полупроводник n - $HfNiSn$ является слабым диамагнетиком (при $x = 0$ $\chi = -0.082 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$) [5], то легирование полупроводника наименьшими концентрациями примеси Rh приводит к уменьшению диамагнитной составляющей (при $x = 0.005$ $\chi = -0.025 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$). Из

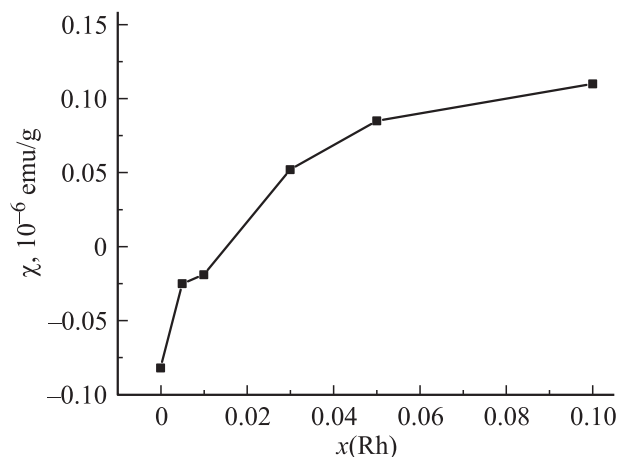


Рис. 3. Изменение магнитной восприимчивости χ с концентрацией Rh в $HfNi_{1-x}Rh_xSn$ при $T = 300$ К.

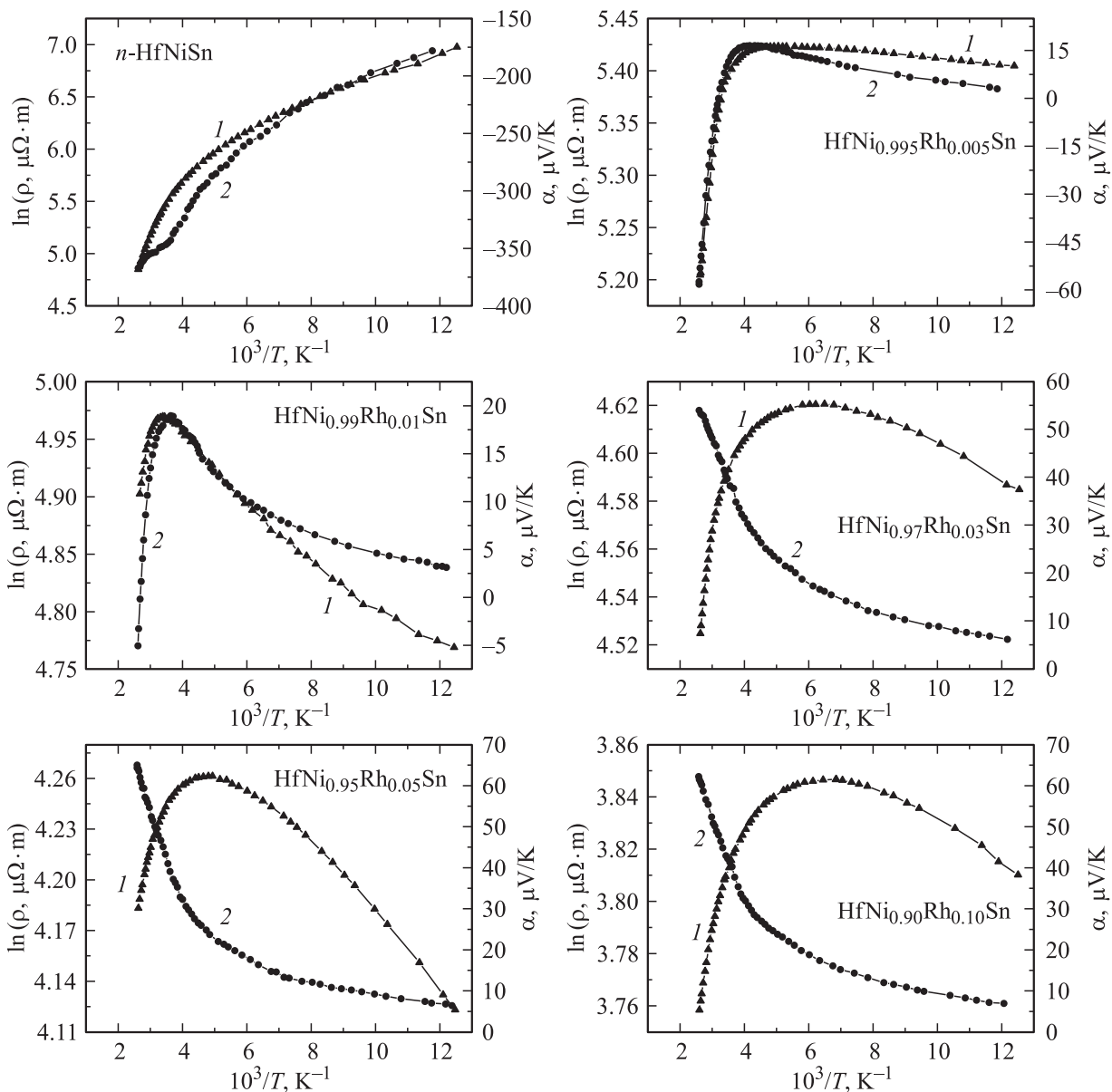


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ (1) и коэффициента термоэдс α (2) $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$.

рис. 3 следует, что концентрациям акцепторной примеси, при которых уровень Ферми проходит через середину запрещенной зоны $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, соответствуют „нулевые“ значения магнитной восприимчивости полупроводника, что указывает на изменение магнитного состояния вещества. При составах $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, $x \geq 0.03$, полупроводник становится парамагнетиком Паули: при $x = 0.03$ $\chi = 0.052 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. В таком случае магнитная восприимчивость $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ будет определяться магнитной восприимчивостью основных носителей заряда, а ее значение будет пропорционально концентрации свободных дырок p (для парамагнетика Паули $\chi \propto p$). Видно, что $\chi(x)$ возрастает при увеличении концентрации атомов Rh в кристалле полупроводника (рис. 3), тем самым указывая на рост концентрации дырок. Рост

концентрации дырок и, как следствие, наблюдаемая зависимость $\chi(x)$ возможны лишь при условии акцепторной природы образованных структурных дефектов при занятии атомами Rh кристаллографических позиций Ni.

6. Исследование электрокинетических свойств $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$

На рис. 4 и 5 показаны изменения значений удельного сопротивления ρ и коэффициента термоэдс α полупроводникового твердого раствора $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ в зависимости от температуры и состава соответственно. Для случая n -HfNiSn температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента термоэдс являются ти-

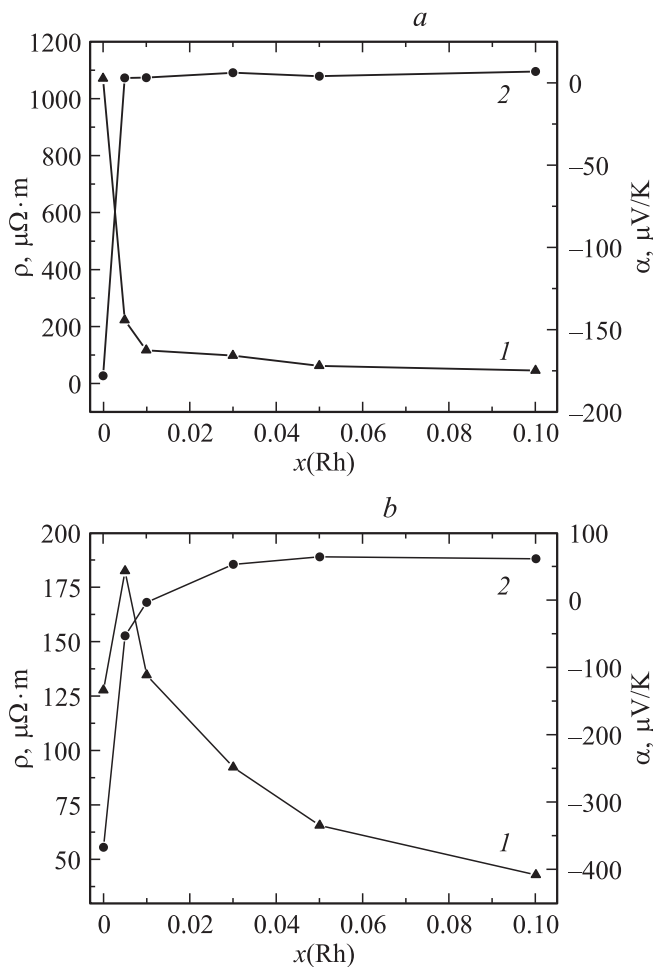


Рис. 5. Изменение удельного сопротивления ρ (1) и коэффициента термоэдс α (2) с концентрацией Rh в $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ при температурах $T = 80$ (a) и 380 K (b).

пичными для сильно легированных и компенсированных полупроводников (СЛКП) [11,12] с высоко- и низкотемпературными активационными участками, указывающими на наличие нескольких активационных механизмов проводимости. Из активационных участков зависимостей $\ln \rho(1/T)$ вычислены значения энергий активации с уровня Ферми ε_F на уровень протекания зоны проводимости ε_1^p и прыжков электронов ε_3^p по состояниям с энергиями, близкими к ε_F , а из активационных участков зависимостей $\alpha(1/T)$ — значения энергий ε_1^α и ε_3^α , пропорциональные амплитуде модуляции зон непрерывных энергий и мелкомасштабной флуктуации СЛКП соответственно [13].

Так, в нелегированном полупроводнике $n\text{-HfNiSn}$ уровень Ферми ε_F расположен в запрещенной зоне на расстоянии 81.3 мэВ от уровня протекания зоны проводимости [3]. Наличие низкотемпературного активационного участка на зависимости $\ln \rho(1/T)$ $n\text{-HfNiSn}$ указывает на существование прыжкового механизма переноса заряда с энергией активации $\varepsilon_3^p = 8.7 \text{ мэВ}$. Доказательством активации электронов с примесного донорного уровня

в зону проводимости служат отрицательные значения коэффициента термоэдс $n\text{-HfNiSn}$ во всем диапазоне температурных измерений (рис. 4, 5). Из высоко- и низкотемпературных участков зависимости $\alpha(1/T)$ вычислены значения энергии активации $\varepsilon_1^\alpha(x=0) = 50.9 \text{ мэВ}$, $\varepsilon_3^\alpha(x=0) = 9.4 \text{ мэВ}$.

В данном контексте весьма показательным является соотношение значений энергий активации ε_1^p и ε_3^α , указывающее, что потенциальная яма мелкомасштабной флуктуации СЛКП $n\text{-HfNiSn}$ близка к состоянию заполнения (при усредненной глубине 9.4 мэВ она заполнена до 8.7 мэВ). В [13] было показано: как только значение энергии активации прыжковой проводимости ε_3^p сравнится со значением ε_3^α , электроны „зальют“ мелкомасштабный рельеф СЛКП [11,12], что приведет к металлическому характеру проводимости, а на зависимостях $\ln \rho(1/T)$ будет отсутствовать низкотемпературный активационный участок.

Введение наименьшей в эксперименте концентрации акцепторной примеси Rh, отвечающей составу $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, $x = 0.005$, приводит к радикальным изменениям как характера поведения зависимостей $\ln \rho(1/T)$, $\alpha(1/T)$ (рис. 4), так и значений удельного сопротивления и коэффициента термоэдс (рис. 5). Так, на зависимости $\ln \rho(1/T)$ отсутствует низкотемпературная активация, а сопротивление образца увеличивается с ростом температуры, указывая на металлический характер проводимости полупроводника при низких температурах. Похожий ход имеют зависимости $\ln \rho(1/T)$ для всех других концентраций акцепторной примеси (рис. 4). Как мы полагаем, положительные значения коэффициента термоэдс и металлический характер проводимости $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ при низких температурах указывают на столь сильный рост концентрации акцепторов в $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, что не только изменился тип проводимости и дырки стали основными носителями тока, но при этом существенно уменьшена степень компенсации полупроводника и весь мелкомасштабный рельеф залит дырками [11,12].

Если бы в $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, как в случае легирования $n\text{-HfNiSn}$ акцепторной примесью Co [1], существовал еще и механизм генерирования доноров при занятии атомами Sn кристаллографических позиций Ni, что увеличивало бы степень компенсации полупроводника, в эксперименте мы бы наблюдали срыв металлической проводимости и наличие механизма прыжковой проводимости. Поскольку этого в эксперименте не наблюдается и такой эффект не просматривался из расчетов электронной структуры $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, $x = 0-10$, нет предпосылок корректировать описанную выше модель кристаллической структуры полупроводника.

В то же время существование участка высоко-температурной активации на зависимостях $\ln \rho(1/T)$ $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, а также отрицательные значения коэффициента термоэдс α для составов с $x = 0.005$ и 0.01 при температурах $T > 314$ и $> 371 \text{ K}$ соответственно указывают на то, что в обоих образцах концентрация доноров

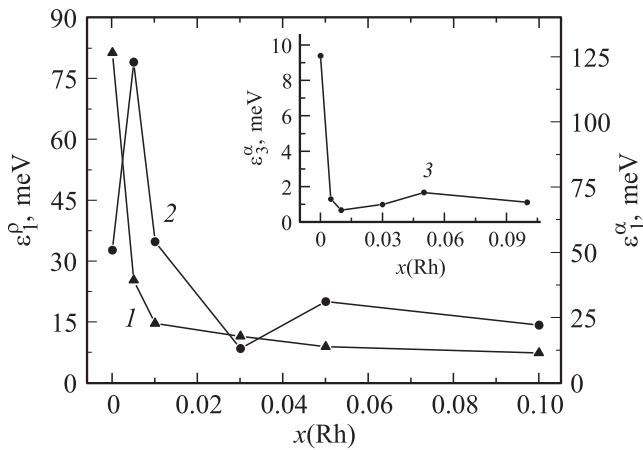


Рис. 6. Изменение значений энергий активации $\varepsilon_1^o(x)$ (1), $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (2) и $\varepsilon_3^\alpha(x)$ (3) в зависимости от концентрации Rh в $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$.

(„априорное легирование“) все еще превосходит концентрацию введенных акцепторов. Наблюдаемая смена знака коэффициента термоэдс в образцах $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, $x = 0.005$ и 0.01 , при изменении температуры является классическим примером зависимости степени компенсации полупроводника не только от соотношения концентраций доноров и акцепторов, но и от глубины их залегания относительно краев зон непрерывных энергий, т.е. от температуры. Другими словами, в исследуемых образцах $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, $x = 0.005$ и 0.01 , при разных температурах концентрации ионизованных акцепторов и доноров будут различными.

Обоснуем этот вывод. В образцах $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, $x = 0.005$ и 0.01 , заброс электронов с примесного донорного уровня на уровень протекания зоны проводимости (ионизация донора) является энергетически более затрудненным, а значит, и концентрация ионизованных доноров будет меньшей по сравнению с забросом дырок с примесного акцепторного уровня на уровень протекания валентной зоны (ионизация акцептора). Это связано с тем, что глубина залегания донорного уровня в $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, $x = 0.005$ и 0.01 , сравнима с энергией активации $\varepsilon_1^o = 81.3$ мэВ в *n*-HfNiSn, а энергия активации дырок с уровня Ферми (рис. 6), фиксированного примесным акцепторным уровнем (зоной), на уровень протекания валентной зоны сравнима со значениями $\varepsilon_1^o(x = 0.005) = 25.3$ мэВ и $\varepsilon_1^o(x = 0.01) = 14.6$ мэВ. В обоих случаях, при активации электронов в зону проводимости и дырок в валентную зону, мы говорим „сравнима“, поскольку расчеты показывают уменьшение значений эффективной запрещенной зоны $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ из-за увеличения „хвостов зон“ ($\varepsilon_g(x = 0.005) = 505.8$ мэВ и $\varepsilon_g(x = 0.01) = 502.1$ мэВ (рис. 2, б)), что изменит и расположение примесных уровней (зон) относительно уровней протеканий зон непрерывных энергий.

В этой связи весьма показательными являются зависимости от концентрации Rh удельного сопротивления, $\rho(x)$, при $T = 80$ и 380 К (рис. 5). Так, при $T = 80$ К, когда отсутствует активация носителей тока с уровня Ферми на уровни протекания зон непрерывных энергий, проводимость полупроводника определяется либо прыжковым механизмом токопереноса (для *n*-HfNiSn), либо металлической проводимостью, когда мелкоштабный рельеф залит дырками (для $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$). В этом случае имеет место уменьшение значений удельного сопротивления от $\rho(x = 0) = 1071.09$ до $\rho(x = 0.005) = 222.44$ и $\rho(x = 0.01) = 116.49$ мкОм·м. В то же время, например, при $T = 380$ К, когда фактором, определяющим проводимость полупроводника, является изменение концентрации именно свободных носителей заряда из-за термического заброса электронов и дырок с соответствующих примесных уровней (из зон), зависимость $\rho(x)$ существенно отличается от таковой при $T = 80$ К. Так, удельное сопротивление при легировании полупроводника наименьшей концентрацией примеси увеличится от значений $\rho(x = 0) = 127.68$ до $\rho(x = 0.005) = 182.47$ мкОм·м. Лишь при концентрации примеси, соответствующей составу $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, $x = 0.01$, $\rho(x)$ начнет уменьшаться: $\rho(x = 0.01) = 134.63$ мкОм·м.

Весьма примечательным и даже, на первый взгляд, несколько парадоксальным является тот факт, что удельное сопротивление для образца с $x = 0.01$ при $T = 80$ К имеет меньшее значение (116.49 мкОм·м), чем при $T = 380$ К (134.63 мкОм·м), когда абсолютное число свободных носителей заряда намного превышает таковое при $T = 80$ К. Этот экспериментальный факт лишний раз свидетельствует о разной степени компенсации полупроводника при различных температурах.

Анализируя ход зависимостей $\rho(x)$ (рис. 5, б), мы обнаружили, что экстремум на зависимости при $x = 0.005$ начинает проявляться уже при $T \geq 250$ К, когда происходит ионизация доноров, увеличивая степень компенсации полупроводника. Раз так, то должна увеличиться и амплитуда модуляции зон непрерывных энергий. Именно об этом свидетельствует ход зависимости $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (рис. 6). Поскольку значение энергии активации ε_1^α пропорционально амплитуде модуляции зон непрерывных энергий [13], то легирование *n*-HfNiSn наименьшей концентрацией акцепторной примеси Rh сопровождается увеличением значения амплитуды модуляции от $\varepsilon_1^\alpha(x = 0) = 50.9$ мэВ до $\varepsilon_1^\alpha(x = 0.005) = 122.9$ мэВ. Даже при концентрации акцепторов, соответствующей составу с $x = 0.01$, амплитуда модуляции все еще превышает таковую для случая *n*-HfNiSn, $\varepsilon_1^\alpha(x = 0.01) = 54.08$ мэВ, что указывает на все еще существенную компенсацию полупроводника при высоких температурах.

При дальнейшем легировании *n*-HfNiSn акцепторной примесью Rh ($x > 0.02$) проводимость полупроводника существенно увеличивается из-за приближения уровня Ферми к уровню протекания валентной зоны, что

существенно облегчает термический заброс дырок с образованного акцепторного уровня (из зоны). При этом уменьшается степень компенсации полупроводника, уменьшая амплитуду модуляции зон непрерывных энергий и мелкомасштабной флуктуации, о чем свидетельствует ход зависимостей $\varepsilon_1^\alpha(x)$ и $\varepsilon_3^\alpha(x)$ соответственно (рис. 6).

Существование высокотемпературной активации в образце $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, $x = 0.10$, указывает на то, что данной концентрации акцепторов недостаточно для реализации перехода диэлектрик–металл, а уровень Ферми отделен от уровня протекания валентной зоны энергетическим зазором $\varepsilon_1^0(x = 0.10) = 7.3$ мэВ.

7. Заключение

Таким образом, в результате проведенного комплекса исследований кристаллической структуры, энергетического спектра, электрокинетических и магнитных характеристик интерметаллического полупроводника $n\text{-HfNiSn}$, сильно легированного акцепторной примесью Rh, установлено:

— легирование полупроводника сопровождается одновременным уменьшением концентрации и ликвидацией структурных дефектов донорной природы (до $x \approx 0.02$) и увеличением концентрации структурных дефектов акцепторной природы ($0 < x \leq 0.10$);

— экспериментально доказан факт различной степени компенсации полупроводника при различных температурах;

— результаты расчета электронной структуры $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, основанные на предложенной модели пространственного расположения атомов, согласуются с результатами исследований кинетических и магнитных характеристик полупроводника.

Работа выполнена в рамках грантов Национальной академии наук Украины (№ 0106U000594) и Министерства образования и науки, молодежи и спорта Украины (№ ДР 0111U001088).

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] Л.И. Анатъчук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства* (Киев, Наук. думка, 1979).
- [3] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [4] F.G. Aliev, R. Villar, S. Vieira, N. Levanyuk, R.V. Skolozdra. Phys. Rev. B, **50** (24), 17 881 (1994).
- [5] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стаднык. *Интерметаллические полупроводники: свойства и применения* (Львов, Львовская политехника, 2011).
- [6] В.А. Ромака, Р. Rogl, В.В. Ромака, Ю.В. Стаднык, Е.К. Нлил, В.Я. Крайовский, А.М. Горынь. ФТП, **47** (7), 882 (2013).
- [7] V.K. Pecharsky, P.U. Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* (N.Y., Springer, 2005).
- [8] L.G. Akselrud, Yu.N. Grin, P.Yu. Zavalii, V.K. Pecharsky, V.S. Fundamenskii. *12th Eur. Crystallographic Meeting. Collected Abstract* (М., Nauka, 1989) p. 155.
- [9] M. Schroter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy. Phys. Rev. B, **52**, 188 (1995).
- [10] В.А. Ромака, D. Fruchart, Е.К. Нлил, Р.Е. Гладышевский, D. Gignoux, В.В. Ромака, Б.С. Кужель, Р.В. Крайовский. ФТП, **44** (3), 310 (2010).
- [11] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. ЖЭТФ, **61**, 816 (1971).
- [12] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. ЖЭТФ, **62**, 1156 (1972).
- [13] В.А. Ромака, Ю.В. Стаднык, В.В. Ромака, Д. Фрушарт, Ю.К. Гореленко, В.Ф. Чекурин, А.М. Горынь. ФТП, **41** (9), 1059 (2007).

Редактор Л.В. Шаронова

Features of conduction mechanisms in $n\text{-HfNiSn}$ semiconductor heavily doped with Rh acceptor impurity

V.A. Romaka^{+*}, P. Rogl[‡], Yu.V. Stadnyk[•], V.V. Romaka^{*}, E.K. Hlil[‡], V.Ya. Krajovskii^{*}, A.M. Horyn[•]

⁺ Ya. 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

[‡] Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Austria

[•] Ivan Franko Lviv National University, 79005 Lviv, Ukraine

[‡] Institut Néel, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France

Abstract The crystal structure, electron density distribution, electrokinetic and magnetic properties of $n\text{-HfNiSn}$ intermetallic semiconductor heavily doped with Rh acceptor impurity were investigated in the ranges of temperature $T = 80\text{--}400$ K, acceptor concentration $N_A^{\text{Rh}} \approx 9.5 \cdot 10^{19}\text{--}1.9 \cdot 10^{21}$ cm⁻³ ($x = 0.005\text{--}0.10$) and in magnetic fields $H \leq 10$ kGs. It was established that doping was accompanied by a simultaneous decrease of concentration and elimination of the structural defects of donor nature (up to $x \approx 0.02$) and increase of concentration of acceptor ones ($0 < x \leq 0.10$). The temperature dependence of the compensation degree in the semiconductor was found. The model of the atoms space arrangement in $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, and the results of electronic structure calculations based on this model were consistent with the results of electrokinetic and magnetic properties in the semiconductor. Discussion of the results was carried out in the framework of the heavily doped and compensated semiconductor model defects by Shklovskii–Efros.