

Механизм генерации дефектов донорной и акцепторной природы в полупроводнике n -TiNiSn, сильно легированном примесью Co

© В.А. Ромака^{†*}, Ю.В. Стадник[†], D. Fruchart^{*}, Т.И. Доминюк^{*},
Л.П. Ромака[†], P. Rogl[#], А.М. Горынь[†]

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

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

[†] Львовский национальный университет им. Ивана Франко,
79005 Львов, Украина

^{*} Лаборатория Нееля Национального центра научных исследований,
38042 Гренобль, Франция

[#] Институт физической химии университета г. Вена,
А-1090 Вена, Австрия

(Получена 10 июля 2008 г. Принята к печати 24 декабря 2008 г.)

Исследованы температурные зависимости удельного сопротивления, коэффициента термоэда, структурные характеристики, а также произведен расчет распределения плотности электронных состояний интерметаллического полупроводника n -TiNiSn, сильно легированного примесью Co (концентрации Co $N^{Co} \approx 9.5 \cdot 10^{19} - 1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$), в температурном диапазоне 80–380 К. Показано, что в $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ с $x < 0.03$ атомы примеси одновременно в разных соотношениях занимают кристаллографические позиции атомов Ti и Ni, генерируя дефекты донорной и акцепторной природы соответственно. Установлена связь между концентрацией примеси, амплитудой крупномасштабной флуктуации, а также степенью заполнения носителями тока потенциальной ямы мелкомасштабной флуктуации (тонкой структурой). Обсуждение результатов ведется в рамках модели сильно легированного и компенсированного полупроводника Шкловского–Эфроса.

PACS: 71.20.Nr, 72.20.Pa

1. Введение

Изучение влияния легирующей примеси на структурные, электрокинетические, магнитные и энергетические характеристики, а также на распределение плотности электронных состояний (DOS) и зонный спектр интерметаллических полупроводников p -TiCoSb, n -ZrNiSn n -TiNiSn показало различный характер вхождения атомов примеси в их кристаллическую структуру [1,2]. Это иногда приводит к занятию атомами примеси различных кристаллографических позиций полупроводника. В работе [1] высказано предположение, что такой характер вхождения примеси обусловлен как внутренней „предрасположенностью“ интерметаллических полупроводников, так и „размерным фактором“, т.е. соотношением атомных радиусов основной матрицы полупроводника и примесных атомов.

Суть имманентной „предрасположенности“ была впервые установлена в [1] и состоит в том, что в кристаллической структуре p -TiCoSb, n -ZrNiSn и n -TiNiSn существуют значительные концентрации вакансий. Так, например, в p -TiCoSb позиции атомов Ti заняты этими атомами на 93.3%, а позиции атомов Co заполнены на 95.8%. В этом случае у атомов примеси появляется возможность занимать свободные позиции при условии, что объем и зарядовое состояние кристаллического про-

странства позволяет атому примеси занять вакантную позицию. Так, при легировании p -TiCoSb атомами V соотношения атомных радиусов Ti и V $r_{\text{Ti}}/r_{\text{V}} = 1.09$, Co и V $r_{\text{Co}}/r_{\text{V}} = 0.93$, а атомы V занимают позиции атомов Ti и Co.

Подобный результат получен при легировании n -ZrNiSn атомами Mn (соотношения атомных радиусов $r_{\text{Zr}}/r_{\text{Mn}} = 1.23$, $r_{\text{Ni}}/r_{\text{Mn}} = 0.96$) и Fe ($r_{\text{Zr}}/r_{\text{Fe}} = 1.26$, $r_{\text{Ni}}/r_{\text{Fe}} = 0.98$) [3]. Примесные атомы Mn и Fe, несмотря на близость их атомных радиусов к атомному радиусу Ni, одновременно в различных соотношениях занимают кристаллографические позиции Zr и Ni. Важность информации о характере вхождения примеси в кристаллическую структуру полупроводника обусловлена также тем, что характер ее вхождения детерминирует электрофизические свойства полупроводника. Так, в n -ZrNiSn атомы Mn ($3d^5 4s^2$) и Fe ($3d^6 4s^2$) являются донорами в отношении Zr ($4d^2 5s^2$) и акцепторами в отношении Ni ($3d^8 4s^2$). Одновременное занятие, например, атомами Mn и Fe позиций атомов Zr и Ni сопровождается одновременной генерацией дефектов донорной и акцепторной природы соответственно, соотношение которых определяет степень компенсации полупроводника. Заметим, что концентрация генерируемых дефектов изменяется в диапазоне $10^{18} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$, что делает интерметаллические полупроводники сильно легированными и сильно компенсированными [4].

[†] E-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

Период решетки (a) $ZrNi_{1-x}Mn_xSn$ и $ZrNi_{1-x}Fe_xSn$ в зависимости от концентрации примеси изменяется немонотонно. Электрокинетические исследования подтвердили вывод, что степень занятия позиций атомов Zr атомами примеси превосходит таковую для атомов Ni — знак коэффициента термоэдс оставался отрицательным для всех концентраций примесных атомов, что свидетельствует о большом числе дефектов донорной природы [5].

Вместе с тем подобные исследования n -ZrNiSn, сильно легированного примесью Co, показали, что атомы Co ($3d^74s^2$) занимают только кристаллографические позиции атомов Ni ($3d^84s^2$), выступая в качестве акцепторной примеси, при том что соотношения атомных радиусов $r_{Zr}/r_{Co} = 1.28$ и $r_{Ni}/r_{Co} \approx 1$ мало отличаются от таковых для случаев легирования примесью Mn и Fe [3,6]. Похожий результат получен при легировании n -TiNiSn атомами Sc — примесные атомы занимают только позиции близкого им по величине атомного радиуса Ti: $r_{Ti}/r_{Sc} = 0.90$ и $r_{Ni}/r_{Sc} = 0.76$ [7].

Результаты легирования n -ZrNiSn атомами Co показали, что „размерный фактор“ является важным в ряду других, но не определяющим при занятии атомами примеси тех или иных вакантных кристаллографических позиций.

Легирование n -ZrNiSn атомами Co и n -TiNiSn атомами Sc сопровождалось плавным изменением периода решетки, дрейфом уровня Ферми (E_F) от дна зоны проводимости к валентной зоне, изменением типа основных носителей тока и реализацией перехода диэлектрик–металл при пересечении уровней Ферми и протекания валентной зоны, являющегося переходом Андерсона [4]. Занятие атомами Co в n -ZrNiSn только кристаллографических позиций атомов Ni позволяет прогнозировано получать полупроводники с заданными характеристиками, обеспечивающими, в частности, максимальные значения термоэлектрической добротности Z , которая является главным параметром при оценке пригодности материала для его использования в качестве рабочего элемента термоэлектрических генераторов тока ($Z = \alpha^2\sigma/\kappa$, где α — коэффициент термоэдс, σ — удельная электропроводность, κ — коэффициент теплопроводности). Последнее является особенно важным для случая интерметаллических полупроводников, именуемых в зарубежной литературе „half-Heusler compounds“ [8], для которых удалось получить значения $ZT > 1$, сравнимые с величинами, полученными в халькогенидах (Bi_2Te_3), скуттерудитах (skutterudites), клатратах (kathrates) [9,10], что делает интерметаллические полупроводники наиболее исследуемыми и перспективными термоэлектрическими материалами.

Поиск причин одновременной генерации дефектов донорной и акцепторной природы при легировании интерметаллических полупроводников позволит глубже понять условия получения термоэлектрических материалов с улучшенными метрологическими характеристиками, а также оптимизации значений термоэлектрической

добротности, обеспечивая одновременно значительные величины как электропроводности, так и коэффициента термоэдс.

В этой связи интересными представляются результаты легирования n -TiNiSn примесью Co, значительно отличающейся по атомному радиусу от ранее исследованной примеси Sc, а также сравнить характер вхождения примеси Co в кристаллические решетки близких интерметаллических полупроводников n -ZrNiSn и n -TiNiSn. В предложенной работе приведены результаты измерений температурных зависимости удельного сопротивления (ρ), коэффициента термоэдс (α), структурных характеристик, а также расчета DOS $TiNi_{1-x}Co_xSn$; соотношения атомных радиусов $r_{Ti}/r_{Co} = 1.17$ и $r_{Ni}/r_{Co} = 0.99$. Концентрация примеси изменялась в диапазоне $N^{Co} \approx 9.5 \cdot 10^{19} - 1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.005 - 0.10$). Значительные концентрации примеси позволяют наблюдать особенности электрокинетических характеристик при относительно высоких температурах [4]. Методики получения образцов, режимы гомогенизирующего отжига, рентгеноструктурных исследований, измерения удельного электросопротивления, коэффициента термоэдс по отношению к меди в интервале температур $T = 80 - 380 \text{ K}$, расчета DOS в рамках самосогласованного метода Коринги–Кона–Ростоккера в приближении когерентного потенциала приведены в [6].

2. Исследования кристаллической структуры и плотности электронных состояний $TiNi_{1-x}Co_xSn$

Целью структурных исследований $TiNi_{1-x}Co_xSn$ было найти вариант расположения атомов в узлах кристаллической решетки, при котором брэгговский фактор соответствия между модельным представлением кристаллической структуры и экспериментальными результатами дифракции рентгеновского излучения будет минимальным [11]. На основании того, что атомный радиус Co ($r_{Co} = 0.1252 \text{ нм}$) незначительно больше атомного радиуса Ni ($r_{Ni} = 0.1246 \text{ нм}$), а также с учетом поведения $a(x)$ в родственном полупроводнике $ZrNi_{1-x}Co_xSn$ [6] ожидалось монотонное увеличение периода решетки $TiNi_{1-x}Co_xSn$ с увеличением x .

Как следует из рис. 1, введение наименьшей концентрации примеси Co приводит к резкому уменьшению периода решетки. В интервале концентраций примеси Co $x = 0.005 - 0.01$ значения периода решетки резко увеличиваются, в интервале $x = 0.01 - 0.03$ уменьшаются, а при $x > 0.03$ опять увеличиваются. При этом все исследуемые образцы были однофазными, а немонотонность в поведении $a(x)$ отражает особенности вхождения атомов примеси Co в кристаллическую структуру n -TiNiSn. Полученный результат показывает, что степень „родства“ интерметаллических полупроводников n -ZrNiSn и n -TiNiSn имеет свои границы.

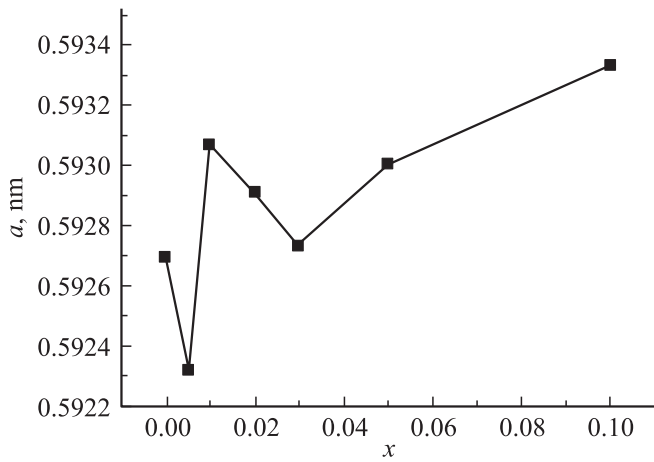


Рис. 1. Изменение периода решетки (a) $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ в зависимости от содержания Со.

Для более детального изучения причин такого поведения $a(x)$ исследованы межатомные расстояния в кристаллической структуре $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, а также степень занятости кристаллографических позиций атомов. Оказалось, что на четырех условных участках концентрации примеси, $x = 0-0.005$, $0.005-0.01$, $0.01-0.03$ и $x > 0.03$, примесные атомы Со одновременно в разных соотношениях занимают кристаллографические позиции как атомов Ti, так и атомов Ni. Период решетки $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ уменьшается в случае занятия в большей мере атомами Со кристаллографических позиций атомов Ti и уменьшается в случае занятия позиций атомов Ni.

Если учесть, что атомы Со являются донорами в отношении атомов Ti и акцепторами в отношении атомов Ni, то легирование *n*-TiNiSn атомами Со сопровождается одновременной генерацией дефектов акцепторной и донорной природы, соотношение между которыми будет изменяться по мере занятия атомами Со тех или иных кристаллографических позиций. Такой характер одновременной генерации дефектов донорной и акцепторной природы должен найти свое отражение в электрокинетических характеристиках $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$.

Расчет распределения электронной плотности $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ осуществлен для случая занятия атомами Со кристаллографических позиций как Ni, так и Ti. Из результатов расчета (рис. 2) следует, что *n*-TiNiSn является полупроводником, в котором энергетическая щель (ε_g) между зоной проводимости и валентной зоной образуется в результате гибридизации *d*-состояний переходных элементов Ti и Ni: электронная плотность в зоне проводимости определяется главным образом *d*-состояниями Ti, в то же время в валентной зоне — *d*-состояниями Ni, которые перекрываются с *d*-состояниями Ti и *p*-состояниями Sn. Уровень Ферми в *n*-TiNiSn, как и в случае *n*-ZrNiSn, расположен в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости, что в эксперименте будет давать отрицательный знак

коэффициента термоэдс. Полученный нами результат согласуется с результатами работ [12,13].

Частичное замещение атомов Ti или Ni на Со не изменяет наблюдаемой картины распределения электронной плотности, а $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ остается полупроводниковым твердым раствором. В случае занятия атомами Со в большей мере кристаллографических позиций атомов Ni наблюдается изменение интенсивностей пиков валентной зоны и зоны проводимости, уровень Ферми дрейфует в направлении валентной зоны (рис. 2), что должно привести к изменению типа основных носителей тока. В эксперименте будет иметь место смена знака коэффициента термоэдс, уменьшение значений энергии активации ε_1^p с уровня Ферми на уровень протекания валентной зоны $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, который он пересечет при $x \approx 0.1$, а электропроводность полупроводника будет носить металлический характер.

Таким образом, легирование интерметаллического полупроводника *n*-TiNiSn примесными атомами Со сопровождается сложным характером изменения степени компенсации полупроводника в диапазоне концентраций

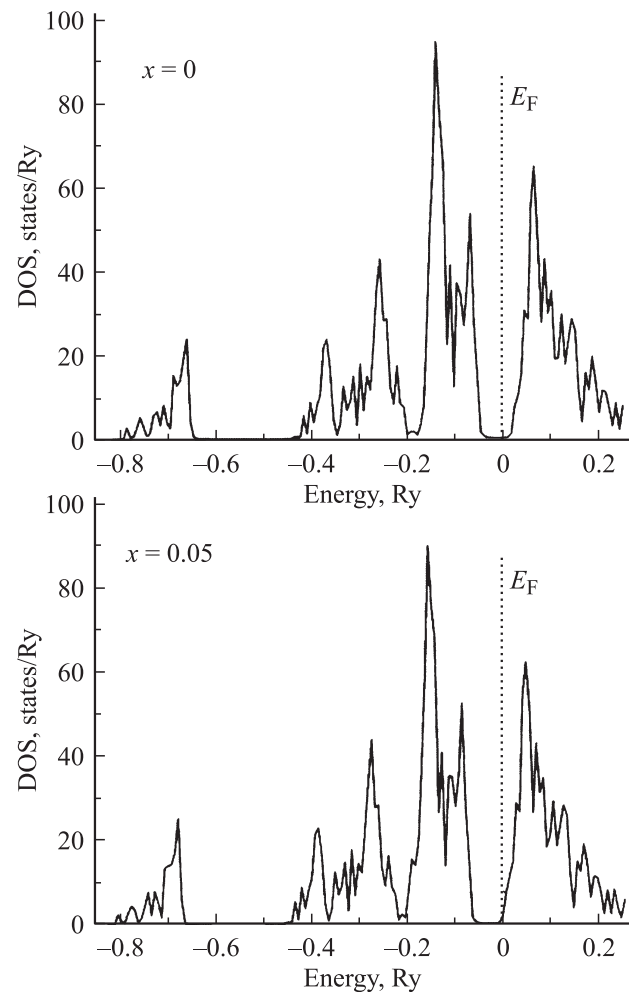


Рис. 2. Расчет распределения электронной плотности (DOS) $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$.

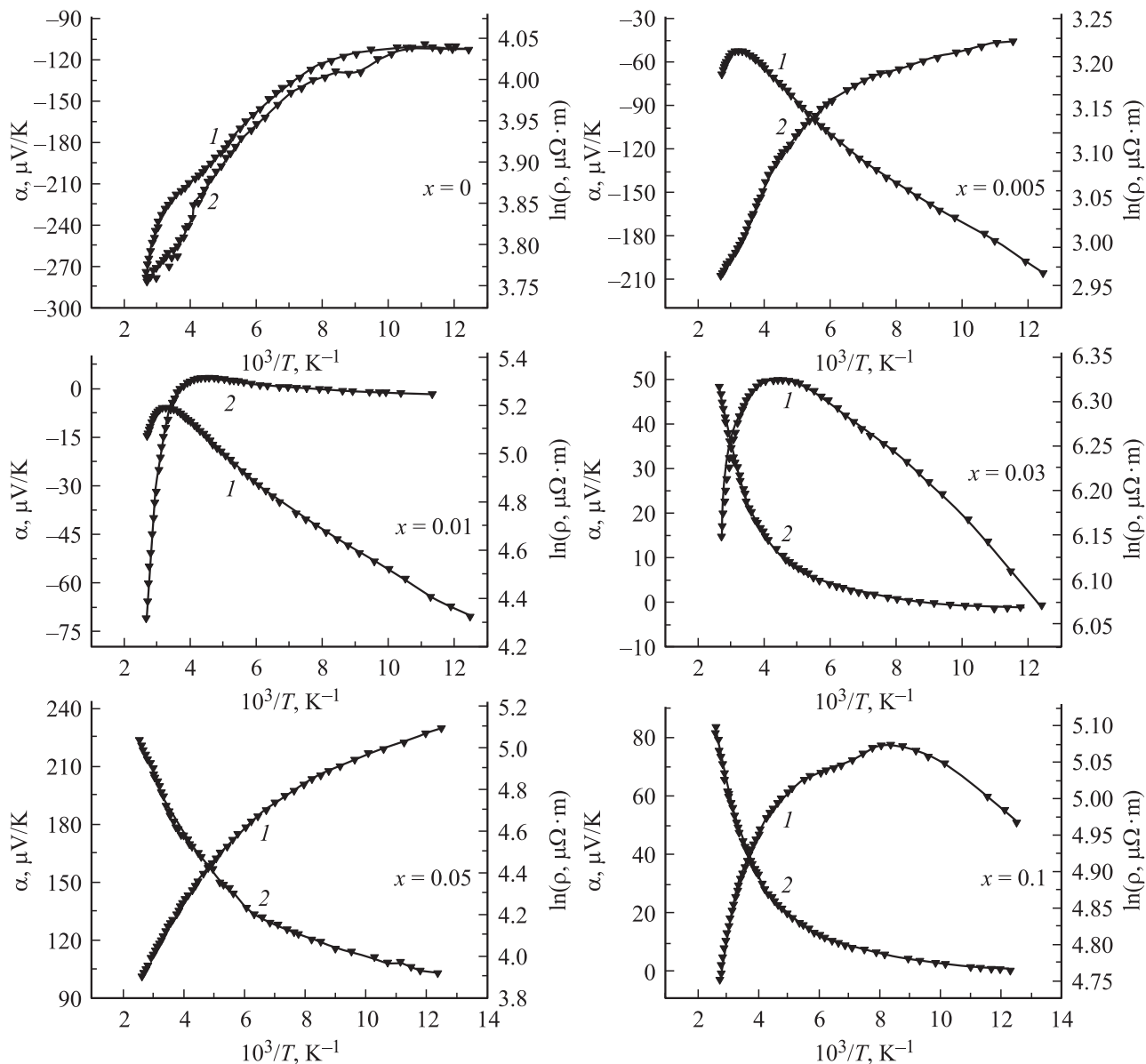


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ (1) и коэффициента термоэдс α (2) $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ с разной концентрацией Co.

$x = 0-0.03$, изменением типа основных носителей тока при $x > 0.03$, реализацией перехода диэлектрик-металл, который является переходом Андерсона [4].

3. Исследование электрокинетических характеристик $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$

Вид температурных зависимостей удельного сопротивления $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ является характерным для полупроводников — сопротивление ρ уменьшается при увеличении температуры, а на зависимостях $\ln\rho(1/T)$ присутствуют высокотемпературные участки, которые связаны с активацией носителей тока с уровня Ферми на уровни протекания зон непрерывных энергий (рис. 3).

В то же время только для двух образцов $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, с $x = 0$ и 0.05 , на зависимостях $\ln\rho(1/T)$ присутствуют низкотемпературные активационные участки, вызванные прыжковой проводимостью по локализованным состояниям. Отсутствие низкотемпературной активации на зависимостях $\ln\rho(1/T)$ для большинства образцов, а также наличие экстремумов на этих зависимостях указывает на металлический характер проводимости по локализованным состояниям из-за значительных концентраций примеси и небольшой амплитуды потенциальных ям мелкомасштабных флуктуаций („тонкой структуры“ крупномасштабных флуктуаций [14–16]).

Температурные зависимости коэффициента термоэдс $\alpha(1/T)$ $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ также указывают на полупроводниковый характер проводимости исследуемого матери-

ала, что проявляется наличием высоко- и низкотемпературных активационных участков (рис. 3), которые могут быть аппроксимированы при помощи известной зависимости [17]

$$\alpha = \frac{k}{e} \left(\frac{\varepsilon_1^\alpha}{kT} - \gamma + 1 \right),$$

где γ — параметр, зависящий от природы рассеяния, в *n*-TiNiSn $\gamma \approx 1.03$. Из высокотемпературных участков зависимостей $\ln \rho(1/T)$ и $\alpha(1/T)$ с использованием приведенного выше соотношения для коэффициента термоэдс для всех исследуемых образцов определены значения энергий активации ε_1^ρ и ε_1^α соответственно (рис. 4). В традиционных полупроводниках значения ε_1^ρ из-за вклада прыжкового механизма токопереноса незначительно превосходят значения ε_1^α [4,5,16] и характеризуют величину энергетического барьера между уровнем Ферми и краем зоны непрерывных энергий либо ширину запрещенной зоны собственного полупроводника. При этом величина энергетического барьера является инвариантной относительно способа его определения.

Как следует из рис. 4, значения энергий активации ε_1^ρ и ε_1^α в $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ существенно различаются, что, с учетом результатов структурных исследований свидетельствует о наличии в образцах локальной аморфизации (флуктуации состава) [17], флуктуации заряженной примеси [1] и, как следствие, флуктуации зон непрерывных энергий [14–16]. Поэтому традиционные подходы для анализа полученных результатов являются непригодными.

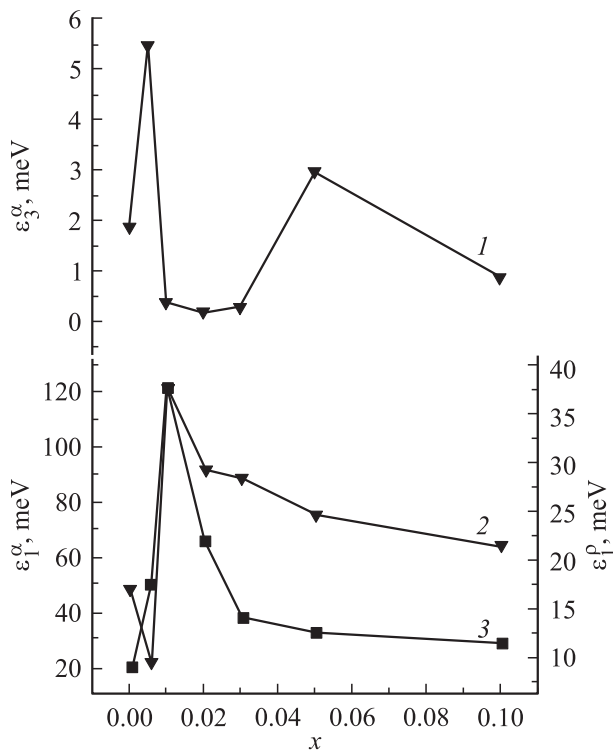


Рис. 4. Изменение значений энергий активации ε_3^α (1), ε_1^ρ (2) и ε_1^α (3) $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ в зависимости от концентрации Co.

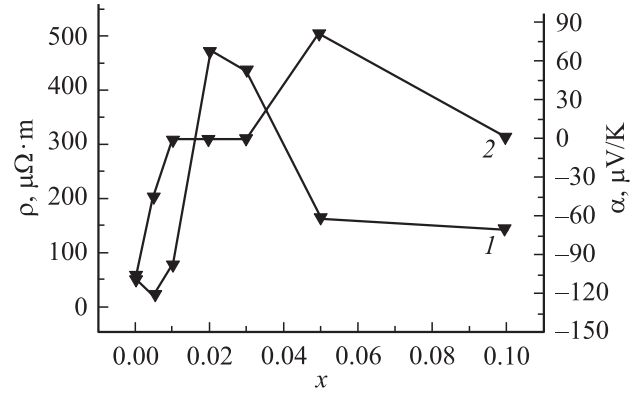


Рис. 5. Изменение удельного сопротивления (1) и коэффициента термоэдс (2) $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ при 80 К в зависимости от концентрации Co.

Введение в *n*-TiNiSn наименьшей достижимой в эксперименте концентрации примеси Co сопровождается уменьшением значений удельного сопротивления (рис. 5, кривая 1): например, при $T = 80$ К от $\rho_{x=0} = 43.3$ мкОм · м до $\rho_{x=0.005} = 24.2$ мкОм · м. Такое поведение $\rho(x)$ на участке концентраций примеси $x = 0-0.005$ указывает на увеличение плотности состояний на уровне Ферми, что возможно только при введении в *n*-TiNiSn донорной примеси. Увеличение электропроводности на участке $x = 0-0.005$ можно связать с увеличением концентрации свободных электронов путем термического их заброса с уровня Ферми в зону проводимости. При этом уровень Ферми должен дрейфовать в направлении зоны проводимости. Поведение $\rho(x)$ на участке $x = 0-0.005$ подтверждает выводы рентгеноструктурного анализа — на этом участке атомы Co в большей степени занимают позиции Ti, генерируя дефекты донорной природы. Изменение коэффициента термоэдс $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ подтверждает сделанные выводы о различном характере вхождения атомов Co в кристаллическую структуру полупроводника. Тот факт, что атомы Co на участке концентраций примеси $x = 0-0.005$ генерируют дефекты донорной природы, подтверждают отрицательные значения коэффициента термоэдс.

Подтверждением сделанного вывода являются результаты, приведенные на рис. 4, которые отображают изменение значений энергии активации ε_1^ρ с уровня Ферми на уровень протекания зон непрерывных энергий при изменении концентрации примеси Co в *n*-TiNiSn. Введение наименьшей концентрации примеси Co сопровождается дрейфом уровня Ферми: $\varepsilon_{1,x=0}^\rho = 16.9$ мэВ, $\varepsilon_{1,x=0.005}^\rho = 9.3$ мэВ. В свою очередь, увеличение удельного сопротивления $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ на участке концентраций примеси $x = 0.005-0.02$ можно связать с уменьшением концентрации свободных электронов, при этом уровень Ферми отойдет от уровня протекания зоны проводимости: $\varepsilon_{1,x=0.005}^\rho = 9.2$ мэВ, $\varepsilon_{1,x=0.01}^\rho = 37.4$ мэВ.

Уменьшение концентрации электронов и одновременное увеличение концентрации свободных дырок на

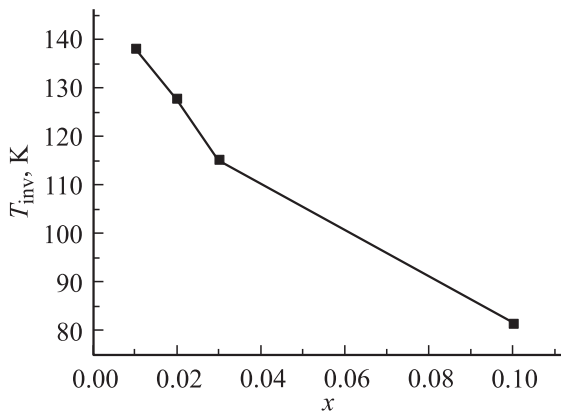


Рис. 6. Изменение температуры инверсии знака коэффициента термоэдса (T_{inv}) $TiNi_{1-x}Co_xSn$ в зависимости от концентрации Co.

участке $x = 0.005–0.01$ сопровождается увеличением степени компенсации полупроводника, что, в соответствии с моделью сильно легированного и сильно компенсированного полупроводника Шкловского–Эфроса [14–16], приведет к значительному увеличению амплитуды крупномасштабной флуктуации. Как следует из рис. 4, максимальные значения ε_1^α наблюдаются именно на этом концентрационном участке. В интервале концентраций примеси Co $x = 0.01–0.02$ уровень Ферми пересечет середину запрещенной зоны и подойдет к уровню протекания валентной зоны на расстояние $\varepsilon_{1x=0.02}^p = 29.1$ мэВ. На это также указывает положительный знак коэффициента термоэдса (рис. 3, 5).

Спад зависимости $\rho(x)$ $TiNi_{1-x}Co_xSn$ при $x \geq 0.03$ объясняется увеличением концентрации свободных дырок, плотности состояний на уровне Ферми при его подходе к уровню протекания валентной зоны. Исходя из поведения $\rho(x)$ и $\alpha(x)$ можем предположить, что в данном концентрационном интервале атомы Co выступают как акцепторная примесь, подтверждая тем самым результаты структурных исследований. Перекомпенсация $TiNi_{1-x}Co_xSn$ и увеличение в полупроводнике теперь дырочного типа концентрации акцепторной примеси приведет к уменьшению как степени компенсации полупроводника, так и амплитуды крупномасштабной флуктуации [14–16], что проявится уменьшением $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (рис. 4, кривая 3) [1,2]. В свою очередь, имеет место корреляция в изменении амплитуды крупномасштабной флуктуации ε_1^α и глубины потенциальной ямы ее мелкомасштабной флуктуации ε_3^α [1,2] (рис. 4, кривая 1) [14–16].

Поскольку исследуемые полупроводники являются сильно легированными и сильно компенсированными, увеличение концентрации дефектов акцепторной природы на фоне увеличивающегося вклада в проводимость свободных дырок будет приводить к инверсии знака коэффициента термоэдса при более низких температурах, что также является дополнительным свидетельством дрейфа уровня Ферми в направлении валентной зоны

(рис. 6). Практически линейный характер зависимости температуры инверсии знака от концентрации примеси $T_{inv}(x)$ указывает на такой же характер смещения уровня Ферми в направлении валентной зоны $TiNi_{1-x}Co_xSn$.

4. Заключение

Таким образом, введение атомов Co в кристаллическую структуру $n-TiNiSn$ сопровождается одновременным занятием кристаллографических позиций атомов Ti и Ni, однако степень такого занятия проявляется на участке $x < 0.03$. Механизм одновременного замещения атомами одного сорта нескольких кристаллографических позиций является источником генерации одновременно нескольких типов дефектов, концентрация и соотношение которых также изменяются, что проявляется на электрокинетических характеристиках $TiNi_{1-x}Co_xSn$. При $x \geq 0.03$ примесные атомы Co генерируют только дефекты акцепторной природы. Положение уровня Ферми в $TiNi_{1-x}Co_xSn$ определяется степенью занятия атомами Co позиций атомов Ti и Ni.

Работа выполнялась в рамках грантов Национальной академии наук Украины (№ 0106U000594), Министерства образования и науки Украины (№ 0106U001299, № 0108U000333).

Список литературы

- [1] В.А. Ромака, Ю.В. Стаднык, Л.П. Аксельруд, В.В. Ромака, D. Fruchart, P. Rogl, В.Н. Давыдов, Ю.К. Гореленко. ФТП, **42**, 769 (2008).
- [2] В.А. Ромака, Ю.В. Стаднык, В.В. Ромака, D. Fruchart, Ю.К. Гореленко, В.Ф. Чекурин, А.М. Горынь. ФТП, **41**, 1059 (2007).
- [3] В.А. Ромака, Ю.В. Стаднык, D. Fruchart, Л.П. Ромака, А.М. Горынь, Ю.К. Гореленко, Т.И. Доминюк. ФТП, **43** (3), 297 (2009).
- [4] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [5] К. Зеегер. *Физика полупроводников* (М., Мир, 1977) [Пер. с англ.: K. Seeger. *Semiconductor Physics* (Wien, N.Y., Springer-Verlag, 1973)].
- [6] В.А. Ромака, М.Г. Шеляпина, Ю.К. Гореленко, Д. Фрушарт, Ю.В. Стаднык, Л.П. Ромака, В.Ф. Чекурин. ФТП, **40**, 676 (2006).
- [7] L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Horyn, M. Shelyapina, V.S. Kasperovich, D. Fruchart, E.K. Hill, P. Wolfers. *J. Alloys Comp.*, **396**, 64 (2005).
- [8] S.R. Culp, J. Poon, N. Hickman, T.M. Tritt, J. Blumm. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 042 106 (2006).
- [9] T.M. Tritt, M.A. Subramanian. *MRS Bulletin*, **31**, 188 (2006).
- [10] J. Yang, T. Caillat. *MRS Bulletin*, **31**, 224 (2006).
- [11] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* (N.Y., Springer, 2005).
- [12] S. Ögüt, K.M. Rabe. *Phys. Rev. B*, **51**, 10 443 (1995).
- [13] P. Larson, S. Mahanti, S. Sportouch, M.G. Kanatzidis. *Phys. Rev. B*, **59**, 15 660 (1999).

- [14] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. ЖЭТФ, **61**, 816 (1971).
[15] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. ЖЭТФ, **62**, 1156 (1972).
[16] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. УФН, **117**, 401 (1975).
[17] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) [Пер. с англ.: N.F. Mott, E.A. Davis. *Electron processes in non-crystalline materials* (Oxford, Clarendon Press, 1979)].

Редактор Л.В. Шаронова

Mechanism of initiation of donors and acceptors in n -TiNiSn semiconductor heavy doped with Co impurity

V.A. Romaka^{+,*}, Yu.V. Stadnyk[†], D. Fruchart[•],
T.I. Dominuk^{*}, L.P. Romaka[†], P. Rogl[#], A.M. Goryn[†]

⁺ Ya. Pidstryhach Institute
for Applied Problems of Mechanics and Mathematics,
Academy of Sciences of Ukraine,
79060 Lviv, Ukraine

^{*} National University „Lvivska Politechnika“,
79013 Lviv, Ukraine

[†] Ivan Franko National University of Lviv,
79005 Lviv, Ukraine

[•] Laboratoire de Neel, CNRS, BP 166,
38042 Grenoble, France

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

Abstract Crystal structure, density of electron states and electrotransport characteristics of the n -TiNiSn intermetallic semiconductor heavy doped with Co (Co concentrations $N^{\text{Co}} \approx 9.5 \cdot 10^{19} - 3.8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) were investigated in the 80–380 K temperature range. In the $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, $x < 0.03$, the variable degree of the occupation of Ni and Ti atomic positions by Co atoms was established. It is equivalent to introduction in this semiconductor of acceptors and donors. The correlation between the impurity concentration, amplitude of the large-scale fluctuation, and also between the occupation level of the potential well of the low-scale fluctuation (i.e. fine structure) by the charge carriers was determined. The data analysis was carried out within the framework of the heavy doped and compensated semiconductor of the Shklovskii–Efros model.