

Особенности механизма „априорного“ сильного легирования интерметаллического полупроводника n -TiNiSn

© В.А. Ромака^{+*}†, Р. Rogl[‡], В.В. Ромака^{*}, Е.К. Hlil[•], Ю.В. Стаднык[#], С.М. Буджерак^{*}

⁺ 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

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

[#] Львовский национальный университет им. И. Франко, 79005 Львов, Украина

(Получена 21 декабря 2010 г. Принята к печати 28 декабря 2010 г.)

Исследованы кристаллическая структура, распределение электронной плотности, энергетические, кинетические и магнитные характеристики интерметаллического полупроводника n -TiNiSn. Определены природа „априорного легирования“ n -TiNiSn донорами как результат частичного, до 0.5 ат%, перераспределения атомов Ti и Ni в кристаллографических позициях Ti. Установлена корреляция между концентрацией доноров, амплитудой модуляции зон непрерывных энергий, а также степенью заполнения носителями заряда потенциальных ям мелкомасштабных флуктуаций. Обсуждение результатов ведется в рамках модели сильно легированного и компенсированного полупроводника Шкловского–Эфроса.

1. Введение

Приступая к исследованиям термоэлектрических материалов на основе интерметаллического полупроводника n -TiNiSn и условий получения в них путем сильного легирования максимальных значений термоэлектрической добротности [1] (способности преобразования тепловой энергии в электрическую), а также учитывая предыдущий опыт исследования процессов легирования схожего полупроводника n -ZrNiSn [2–5], считаем необходимым начать с изучения структурных, энергетических и электрокинетических характеристик n -TiNiSn, не легированного чужеродными примесями. Исследования процессов легирования n -ZrNiSn атомами редкоземельных металлов Sc, Y, Nd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, переходных $3d$ -металлов V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и $4d$ -металлов Nb, Mo, а также $5p$ -элементов In, Sb позволили установить сложный механизм вхождения примеси в кристаллическую структуру полупроводника, который в конечном итоге определяет его физические свойства. Оказалось, что наиболее влияющими факторами являются природа примесных атомов и их концентрация, что понятно [6], а также особенности кристаллической структуры соединения, связанные с ее дефектностью. Так, было установлено, что кристаллическая структура ZrNiSn изначально является неупорядоченной (дефектной), кристаллографические позиции атомов Zr на ~ 1 ат% заняты атомами Ni, что порождает структурные дефекты донорной природы с примерной концентрацией $N_D \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Последнее объясняет природу „априорного легирования“ ZrNiSn донорными примесями и в значительной степени определяет

механизм вхождения примесных атомов в структуру соединения ZrNiSn [5].

Авторы работы [7] методом псевдопотенциала впервые осуществили расчет зонной структуры соединений MNiSn ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) и показали, что они являются полупроводниками, подтвердив предположения работы [8]. Авторы идентифицировали зоны непрерывных энергий TiNiSn, установили положение уровня Ферми (в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны), а также получили значения ширины запрещенной зоны (ϵ_g) как в центре зоны Бриллюэна ($\epsilon_g = 0.51 \text{ эВ}$), так и в направлении X ($\epsilon_g = 1.20 \text{ эВ}$). Отметим, что именно результаты этих исследований до последнего времени считались каноническими. Авторов [7], а также авторов множества экспериментальных работ по исследованию TiNiSn (например, [9,10]) не смутило несоответствие между результатами, указывающими на электронный тип проводимости полупроводника в температурном диапазоне $T = 1.6\text{--}400 \text{ К}$, и расчетным расположением уровня Ферми вблизи валентной зоны, указывающим на дырочный тип его проводимости.

Авторы работы [11] впервые задались вопросом, насколько полученная ими волновая функция совпадает с волновой функцией в реальных кристаллах MNiZ, где $M = \text{Sc, Ti, Zr, Hf}$, а $Z = \text{Sn, Sb}$. Ведь если в силу определенных обстоятельств атомы незначительно меняются местами, то структурный тип MgAgAs трансформируется в другой, например, CaF₂ или NaCl [12], и, следовательно, радикальным образом изменится зонная структура кристаллического вещества. Такими обстоятельствами могут быть температура, длительность гомогенизирующего отжига (приведение вещества в термодинамическое равновесие), способы охлаждения (закаливание или медленное охлаждение) и т. д. [13].

† E-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

Авторы работы [14] развили идею, высказанную в [11], и для трех разных вариантов расположения атомов в элементарной ячейке соединения TiNiSn рассчитали его зонную структуру методом плоских волн (FP-LMTO-PLW) в приближении локальной плотности (linearized augmented plane-wave, LDA) с градиентной поправкой (generalized gradient approximation, GGA): а) считали расположение атомов соответствующим структурному типу MgAgAs (упорядоченный вариант структуры); б) поменяли местами атомы Ni и Ti; в) одновременно поменяли местами атомы Sn и Ti, атомы Ti и Ni, атомы Ni и Sn. Сравнив варианты расчета для различных комбинаций расположения атомов в узлах элементарной ячейки TiNiSn с экспериментальными результатами, авторы [14] пришли к выводу, что кристаллическая структура соединения TiNiSn является неупорядоченной, а состав соединения оказывается близким к предложенному в работе [13] и описывается формулой $(\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x})\text{Ni}(\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x})$. Было также показано, что при $x = 0.8$ энергия системы является минимальной, а значения ширины запрещенной зоны TiNiSn в центре зоны Бриллюэна таковы: $\varepsilon_g = 0.48$ эВ (метод LDA) и $\varepsilon_g = 0.38$ эВ (метод GGA). В этой связи необходимо отметить, что изменение взаимного расположения атомов, например, Ni ($3d^84s^2$) и Ti ($3d^24s^2$), сопровождается генерированием в кристалле структурных дефектов донорной (атомы Ni в позиции Ti) и акцепторной (атомы Ti в позиции Ni) природы.

Мы считаем, что предложенный в [14] подход является контрпродуктивным по нескольким причинам. Во-первых, определить с высокой точностью ширину запрещенной зоны полупроводника с концентрацией примеси $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ не представляется возможным [6]. Во-вторых, если предположить, что это возможно, то процедура расчета реального состояния занятости кристаллографических позиций атомов через установление зонной структуры всех возможных вариантов является очень затратной и, главное, не имеет практического значения. Ведь необходимо знать именно степень занятости каждой кристаллографической позиции атомов и исходя из этого строить волновую функцию, которая должна совпадать с волновой функцией реального кристалла. Анализ практически всех предыдущих результатов расчета электронной структуры соединения TiNiSn показывает, что расчеты выполнены либо при помощи не совсем корректного метода для данного класса задач, либо на ложных представлениях (из справочников) о кристаллической структуре соединения.

Тем не менее предложенный авторами [14] подход, не предполагающий структурных исследований, позволил выявить структурную неупорядоченность соединения TiNiSn. В дальнейшем мы частично используем эту идею. В предлагаемой работе будут представлены новые результаты исследований кристаллической и электронной структур интерметаллического полупроводника n -TiNiSn, его электрофизические и магнитные свойства. В работе будет показано, что присутствие значительных

концентраций дефектов в соединении TiNiSn является причиной его „априорного легирования“, делает исследуемый объект сильно легированным и сильно компенсированным полупроводником (СЛСКП) [15,16]. Кроме того, на примере соединения TiNiSn продемонстрируем идею метода оптимизации модели кристаллической структуры на основе результатов расчета электронной структуры и физических свойств полупроводника. Из представленных результатов будет следовать порочность подхода, использующего при расчетах электронной структуры кристаллического вещества формальные данные (из справочников) о природе и особенностях его структуры. Нас будет интересовать структура кристалла со всей гаммой дефектов, генерирующих энергетические уровни в запрещенной зоне полупроводника, определяющие его свойства. Заметим, что процедура получения информации о кристаллической структуре вещества, максимально приближенной к реальности, а также учет этого при расчетах зонной структуры являются сложными задачами, требующими глубоких знаний из смежных дисциплин, современного научного оборудования и программных продуктов, а также понимания, как это объединить в научный результат.

2. Исследования кристаллической структуры соединения TiNiSn

Главной идеей этой части исследований было максимально точно определить кристаллическую структуру соединения TiNiSn с учетом степени заполнения каждой кристаллографической позиции определенным сортом атомов или их статистической смесью. Для прецизионного уточнения периодов решетки и установления кристаллографических параметров — координат атомов, тепловых параметров, занятости кристаллографических позиций — использовались массивы данных, полученные как методами порошка (дифрактометр HZG-4a, CuK_α -излучение) с шаговой регистрацией интенсивности отражений, так и монокристалла (дифрактометр Enraf-Nonius CAD-4, MoK_α -излучение). Все расчеты, связанные с расшифровкой и уточнением кристаллической структуры, проведены с использованием пакета программ CSD [17]. Фазовый и химический составы образцов контролировались при помощи сканирующей электронной микроскопии и микрозондового анализа (сканирующий электронный микроскоп JEOL-840A).

Рентгеновский фазовый анализ образцов соединения TiNiSn показал отсутствие на дифрактограммах следов других фаз, кроме основной, которая индексируется в структурном типе MgAgAs (гранецентрованная кубическая решетка, пространственная группа $F\bar{4}3m$ (№ 216), символ Пирсона $cF12$). В классическом, упорядоченном варианте структуры этого соединения атомы Ti занимают правильную систему точек $4a$ (0,0,0), Ni — $4d$ (1/4,1/4,1/4), Sn — $4c$ (1/2,1/2,1/2) [12].

Распределение и параметры теплового колебания атомов в структуре TiNiSn, определенные методом порошка (параметр решетки $a = 0.592733(6)$ нм, $R_{Br} = 4.25\%$)

Атомы	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{iso} 10^2, \text{нм}^2$
*Ti	4a	0	0	0	1.06(4)
Ni	4c	1/4	1/4	1/4	0.82(4)
Sn	4b	1/2	1/2	1/2	0.53(1)
Занятость позиций атомов					*Ti = 0.94(2)Ti + 0.06(2)Ni

Примечание. ПСТ — правильная система точек; B_{iso} — параметр атомного смещения в изотропном приближении при использовании метода порошка; *Ti — кристаллографические позиции атомов Ti, занятые статистической смесью атомов Ti и Ni.

Анализ рентгеновских спектров образцов TiNiSn также подтвердил отсутствие в них чужеродных примесей, однако установил, что количество атомов Ti не в полной мере соответствует составу соединения TiNiSn. Похожий результат в свое время был получен и для соединения ZrNiSn [5]. Имея экспериментальный результат, указывающий на электроны как основные носители тока в *n*-TiNiSn в температурном диапазоне $T = 1.7\text{--}400$ К, можем предположить, что в соединении TiNiSn концентрация структурных дефектов донорной природы превалирует над концентрацией дефектов акцепторной природы. Учитывая, что атомы Ni ($3d^8 4s^2$) и Sn ($4d^{10} 4s^2 5p^2$), занимая кристаллографические позиции Ti ($3d^2 4s^2$), генерируют в кристалле структурные дефекты донорной природы, логично предположить, что позиции Ti частично могут быть заняты другими атомами, в частности Ni и/или Sn.

Уточнение кристаллической структуры соединения TiNiSn методом порошка с одновременным уточнением изотропных параметров атомного смещения и занятости кристаллографических позиций Ti (4a) (см. таблицу) показало, что наименьшее значение коэффициента несоответствия модели кристаллической структуры и массива экспериментальных результатов брэгговских отражений ($R_{Br} = 4.3\%$) имеет место для варианта модели неупорядоченной кристаллической структуры TiNiSn, в которой кристаллографические позиции атомов Ti частично (~ 0.5 ат%) заняты атомами Ni. Последнее объясняет донорную природу структурных дефектов TiNiSn и механизм „априорного легирования“ полупроводника донорами.

3. Расчет распределения электронной плотности соединения TiNiSn

Моделирование электронной структуры соединения TiNiSn проведено с использованием как разных методов расчета, так и вариантов расположения атомов в структуре соединения. Расчет распределения плотности электронных состояний (DOS) для различных вариантов расположения атомов в структуре TiNiSn позволит на практике продемонстрировать предложенный метод

оптимизации модели кристаллической структуры (усовершенствование подхода [14]).

Первым обсудим результат расчета DOS соединения TiNiSn методом FP-LMTO-PLW-LDA-GGA для упорядоченного варианта его структуры (как в [14]) (рис. 1). Как отмечалось выше, уровень Ферми при таком подходе расположен вблизи валентной зоны, указывая на дырочный тип проводимости полупроводника и противоречия экспериментальным результатам исследований дифференциальной термоэдс и коэффициента Холла в TiNiSn [9,10]. Можем отметить, что использованный в [14] метод расчета (FP-LMTO-PLW-LDA-GGA) является малоэффективным при наличии в кристаллической структуре статистической смеси различных сортов атомов из-за отсутствия реализации неперiodического потенциала. Другие результаты расчета DOS соединения TiNiSn, приведенные на рис. 1, выполнены в рамках самосогласованного метода KKR-CPA-LDA (Akai-KKR [18]) для случая упорядоченного варианта кристаллической структуры соединения (ordered), а также для двух вариантов неупорядоченной структуры TiNiSn (disordered). В первом случае неупорядоченность кристаллической структуры соединения TiNiSn вызвана наличием в позициях Ti статистической смеси атомов Sn и Ti, а во втором — атомов Ni и Ti.

Так, расчет DOS для упорядоченного варианта кристаллической структуры TiNiSn дает принципиально другой результат, чем при использовании метода LMTO-PLW-LDA-GGA. Расположение уровня Ферми вблизи зоны проводимости указывает на то, что мы имеем дело с полупроводником, в котором электроны являются основными носителями тока (как в эксперименте). Однако этот результат не может считаться адекватным реальному состоянию кристаллического вещества, поскольку выше мы установили, что кристаллическая структура соединения TiNiSn — неупорядоченная.

Результаты расчетов DOS для неупорядоченного варианта структуры соединения TiNiSn, предполагающего частичное занятие атомами Sn (до 1 ат%) позиций Ti (вариант структуры $(\text{Ti}_{0.99}\text{Sn}_{0.01})\text{NiSn}$), также приводит к принципиально верному результату, указывающему, что мы имеем дело с полупроводником электронного типа проводимости. Такой вариант расчета выбран из соображений, выдвинутых в работе [13] относительно соединений ZrNiSn. Однако результаты структурных исследований соединения TiNiSn показали, что причиной неупорядоченности кристаллической структуры является частичное занятие атомами Ni кристаллографических позиций Ti. Мы считаем, что наиболее адекватным результатом расчета распределения электронной плотности соединения TiNiSn является вариант, при котором в кристалле имеет место замещение 0.5 ат% атомов Ti атомами Ni, а соединение описывается формулой $(\text{Ti}_{0.995}\text{Ni}_{0.005})\text{NiSn}$ (рис. 1). Для этого варианта сохраняется запрещенная зона, а уровень Ферми располагается в запрещенной зоне поблизости от зоны проводимости, указывая на электроны как на основные носители тока.

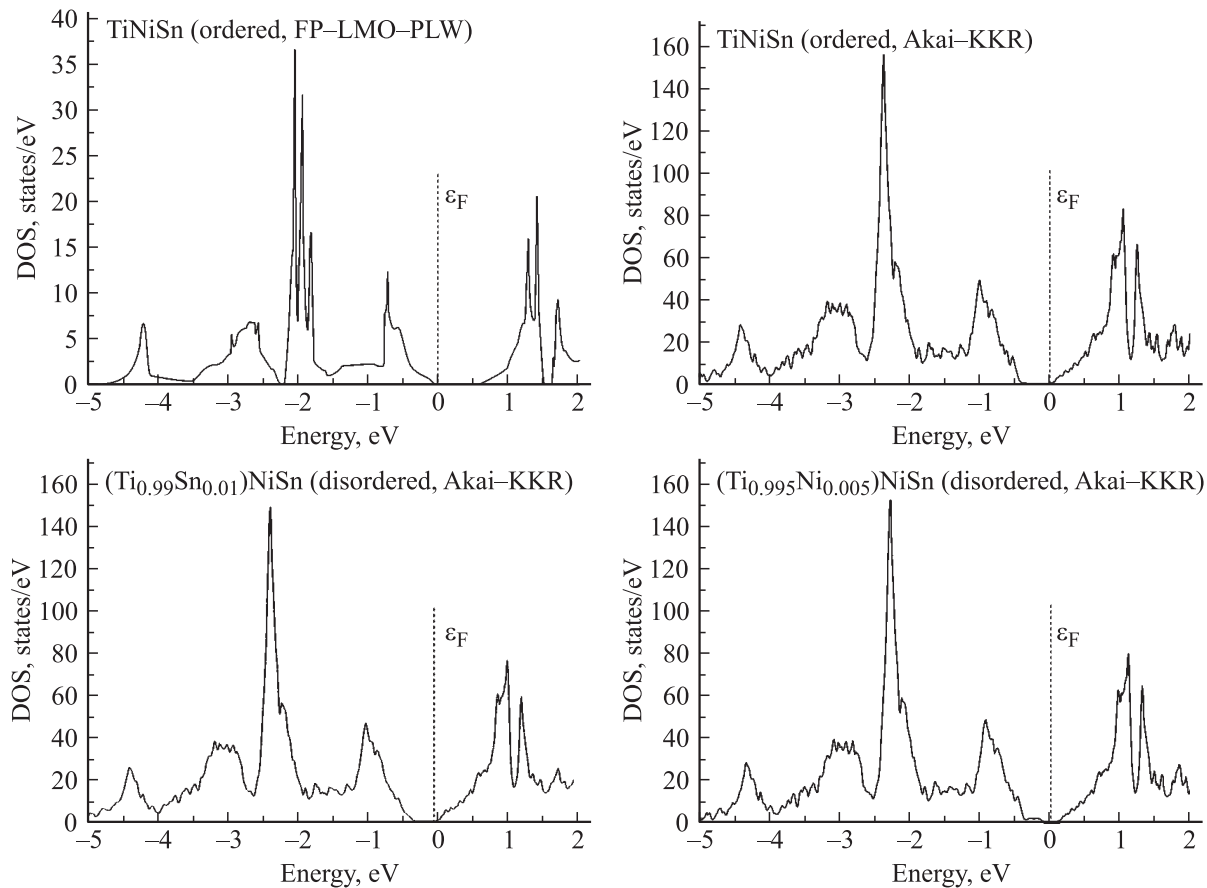


Рис. 1. Распределение плотности электронных состояний (DOS) в TiNiSn.

Расчеты также показали, что ширина запрещенной зоны ε_g *n*-TiNiSn чувствительна к концентрации атомов Ni в позициях атомов Ti (рис. 2). Так, для неупорядоченного варианта структуры $(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{NiSn}$ соединения TiNiSn значения $\varepsilon_g(x)$ уменьшаются по мере увеличения числа атомов Ni в позициях Ti от зна-

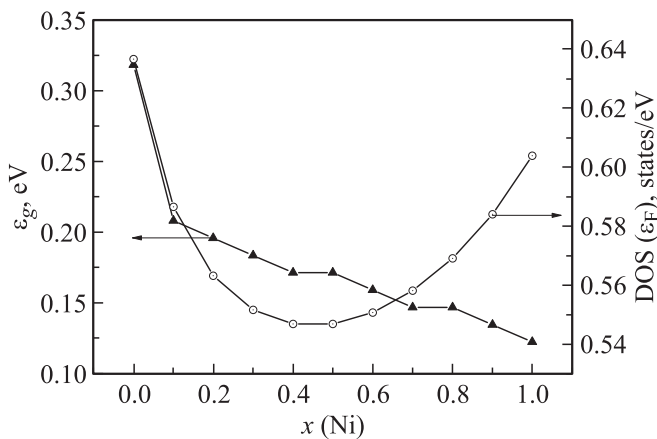


Рис. 2. Изменение ширины запрещенной зоны ε_g и плотности состояний на уровне Ферми $\text{DOS}(\varepsilon_F)$ для неупорядоченного варианта структуры $(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{NiSn}$.

чений $\varepsilon_g(x=0) \approx 320$ мэВ до $\varepsilon_g(x=0.01) \approx 120$ мэВ. Кроме того, для неупорядоченного варианта структуры $(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{NiSn}$, $x \approx 0.5$ ат%, изменение значений плотности состояний на уровне Ферми ε_F , $\text{DOS}(\varepsilon_F)$, проходит через минимум (рис. 2). Данный результат, по нашему мнению, определяет концентрацию атомов Ni в кристаллографических позициях Ti. В этой связи можем заключить, что выводы структурного характера, сделанные из результатов расчета электронной структуры полупроводника, совпадают с таковыми, полученными экспериментальным путем при исследовании кристаллической структуры соединения TiNiSn.

Таким образом, природа „априорного легирования“ интерметаллического полупроводника *n*-TiNiSn определяется дефектностью его кристаллической структуры как результат частичного, до 0.5 ат%, занятия атомами Ni кристаллографических позиций Ti, в результате чего генерируются структурные дефекты донорной природы.

4. Электрокинетические исследования *n*-TiNiSn

В процессе исследования соединения TiNiSn были получены монокристаллические и поликристаллические

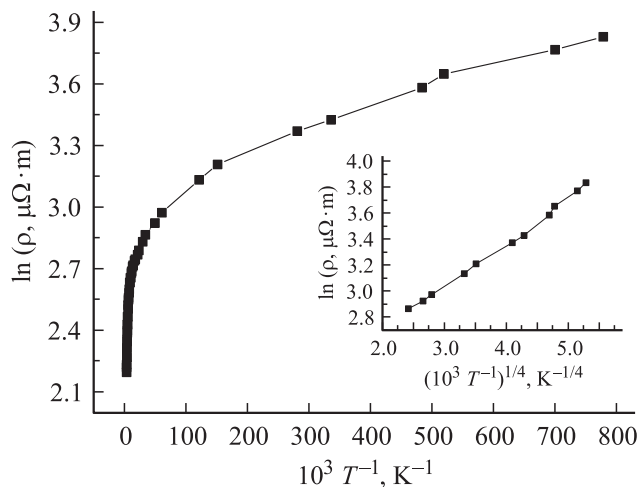


Рис. 3. Изменение удельного сопротивления ρ монокристаллического образца n -TiNiSn в температурном диапазоне $T = 1.2\text{--}274$ К.

образцы. Далее мы покажем различие в поведении электрокинетических характеристик для обоих типов образцов, а также приведем полученные из эксперимента энергетические характеристики n -TiNiSn. Изменения значений удельного сопротивления (ρ) в монокристаллическом образце TiNiSn в температурном диапазоне $T = 1.2\text{--}274$ К показаны на рис. 3. Характер изменения удельного сопротивления, а именно уменьшение значений при увеличении температуры, свидетельствует о том, что соединение TiNiSn является полупроводником с активационными участками, наблюдаемыми на зависимости $\ln\rho(1/T)$ при высоких и низких температурах. Более того, как следует из вставки к рис. 3, в области температур $T = 1.2\text{--}30$ К проводимость полупроводника осуществляется путем прыжкового механизма с переменной длиной прыжка [6].

Температурные зависимости коэффициента термоэдс (α) TiNiSn (рис. 4) свидетельствуют о том, что электроны являются основными носителями тока, поскольку значения $\alpha(1/T)$ во всем исследованном интервале температур остаются отрицательными. Полученные экспериментальные результаты подтверждают корректность проведенных расчетов электронной структуры TiNiSn, из которых следует наличие запрещенной зоны и расположение уровня Ферми вблизи зоны проводимости. Из высоко- и низкотемпературных линейных участков зависимости $\ln\rho(1/T)$ для монокристаллического образца n -TiNiSn рассчитаны значения глубины залегания уровня Ферми относительно уровня протекания зоны проводимости (ε_1^ρ) и энергии активации прыжковой проводимости (ε_3^ρ). Поскольку в примесном полупроводнике электронного типа проводимости уровень Ферми фиксируется донорным уровнем (зоной), при повышении температуры происходит активация электронов с уровня Ферми на уровень протекания зоны проводимости, а значение энергии активации ε_1^ρ , полученное из высокотем-

пературного линейного участка зависимости $\ln\rho(1/T)$, будет давать для монокристаллического образца значение глубины залегания уровня Ферми $\varepsilon_1^\rho = 20.1$ мэВ, а значение энергии активации прыжковой проводимости составляет $\varepsilon_3^\rho = 0.1$ мэВ.

В свою очередь, используя подход [4] относительно взаимосвязи и характеристик параметров потенциального рельефа различных масштабов сильно легированных и компенсированных полупроводников, из высокотемпературного активационного участка зависимости $\alpha(1/T)$ n -TiNiSn для монокристаллического образца рассчитано значение усредненной глубины потенциальной ямы крупномасштабной флуктуации, $\varepsilon_1^\alpha = 55.1$ мэВ, а из низкотемпературного участка — мелкомасштабной флуктуации, $\varepsilon_3^\alpha = 16.6$ мэВ. Разница в значениях энергий активации ε_1^ρ и ε_1^α понятна и объяснена в [19].

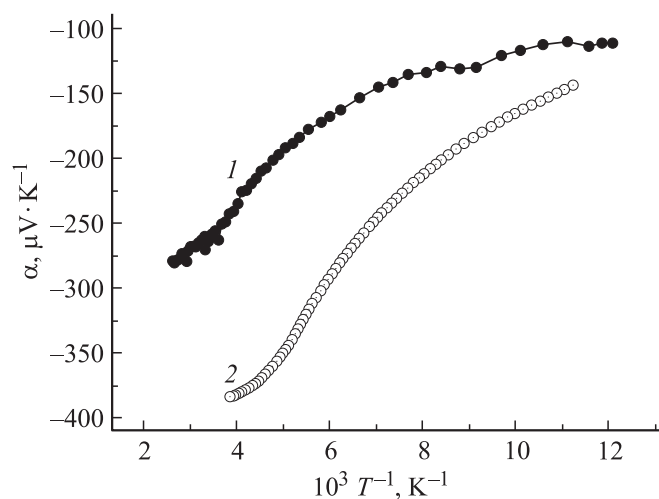


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента термоэдс α поликристаллического (1) и монокристаллического (2) образцов n -TiNiSn.

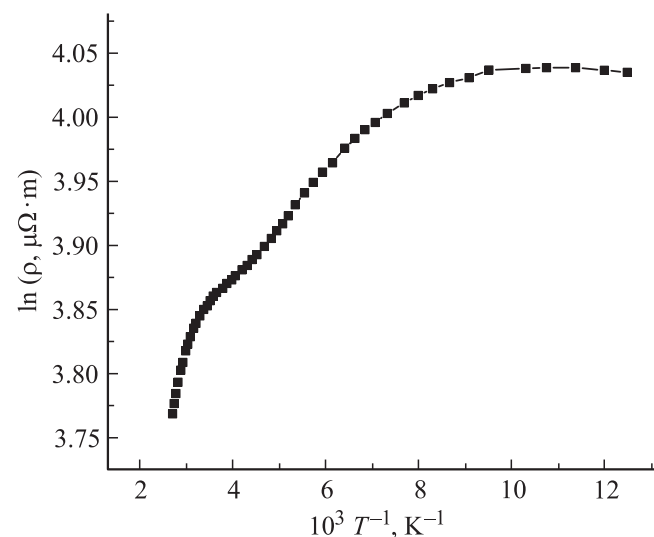


Рис. 5. Температурная зависимость удельного сопротивления ρ поликристаллического образца n -TiNiSn.

Из полученных результатов становится понятным наличие механизма прыжковой проводимости в монокристаллическом образце n -TiNiSn. Действительно, как показано в [4], значения энергии активации прыжковой проводимости ε_3^p свидетельствуют о степени заполнения электронами мелкомасштабных флуктуаций с усредненной амплитудой ε_3^a . Как только электроны заполняют мелкомасштабный рельеф, активация электронов из одной потенциальной ямы в другую (мелкомасштабные флуктуации) будет прекращена [6]. В случае монокристаллического образца n -TiNiSn глубина потенциальной ямы мелкомасштабной флуктуации, $\varepsilon_3^a = 16.6$ мэВ, намного превышает степень ее заполнения электронами, $\varepsilon_3^p = 0.1$ мэВ.

На рис. 4 и 5 приведены температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента термоэда для поликристаллического образца n -TiNiSn, на которых можем выделить два высокотемпературных активационных участка в интервалах $\Delta T_1 \approx 370$ – 300 К и $\Delta T_2 \approx 150$ – 230 К. В случае монокристаллического образца температурные зависимости $\ln \rho(1/T)$ и $\alpha(1/T)$ имели по одному такому участку. Отметим, что результаты расчета DOS в n -TiNiSn, сделанные на основе структурных исследований, предусматривали один тип дефектов донорной природы. Сегодня мы еще не можем непротиворечиво объяснить природу экспериментально установленного второго донорного уровня в n -TiNiSn.

Из обоих участков зависимости $\ln \rho(1/T)$ поликристаллического образца n -TiNiSn вычислены значения энергий активации: $\varepsilon_1^p(\Delta T_1) = 16.9$ мэВ и $\varepsilon_1^p(\Delta T_2) = 3.8$ мэВ, а значение $\Delta \varepsilon_1^p = \varepsilon_1^p(\Delta T_1) - \varepsilon_1^p(\Delta T_2) \approx 13.1$ мэВ указывает на величину энергетического зазора между донорными уровнями. Значения энергий активации ε_1^a для указанных высокотемпературных активационных участков зависимости $\alpha(1/T)$ различаются существенно меньше, чем значения энергий активации ε_1^p : $\varepsilon_1^a(\Delta T_1) = 26.3$ мэВ и $\varepsilon_1^a(\Delta T_2) = 25.5$ мэВ. Как следует из рис. 4 и 5, механизм прыжковой проводимости с энергией активации ε_3^p отсутствует в поликристаллическом образце n -TiNiSn при низких температурах, а усредненная глубина потенциальной ямы мелкомасштабной флуктуации равна $\varepsilon_3^a = 3.7$ мэВ. Данный результат объясняет в рамках подхода [4] отсутствие механизма прыжковой проводимости с энергией ε_3^p в n -TiNiSn. Так, значение энергии активации составляет $\varepsilon_1^p(\Delta T_2) = 3.8$ мэВ, а это означает, что энергия активации прыжковой проводимости должна быть еще меньшей. Однако усредненная глубина потенциальной ямы мелкомасштабной флуктуации равна $\varepsilon_3^a = 3.7$ мэВ и уже меньше, чем значение ε_1^p для диапазона температур $\Delta T_2 \approx 150$ – 230 (значение энергии активации ε_3^a вычислено для температурного интервала $T \approx 80$ – 110 К). В данном случае электроны залили мелкомасштабные флуктуации [15,16], а активация электронов из одной потенциальной ямы в другую (мелкомасштабные флуктуации) отсутствует [4]. Как результат, на температурной зависимости $\ln \rho(1/T)$ поликристаллического

образца n -TiNiSn отсутствует активационный участок, указывающий на прыжковый механизм переноса заряда, а сам образец является сильно легированным [6].

Из проведенных исследований невозможно подтвердить расчетное значение ширины запрещенной зоны ε_g для n -TiNiSn. Как мы уже отмечали, подобные эксперименты дают возможность оценить расположение уровня Ферми, определяемое степенью компенсации полупроводника. Только в случае полной компенсации сильно легированного полупроводника, когда уровень Ферми ε_F располагается посередине запрещенной зоны, $\varepsilon_F = (1/2)\varepsilon_g$ [16], можем, как это предложено в [4], определить численное значение ε_g сильно легированного полупроводника.

Экспериментальные измерения магнитной восприимчивости (χ) n -TiNiSn показали, что полупроводник является парамагнетиком Паули, а значения магнитной восприимчивости мало изменяются с температурой ($\chi = 0.40 \cdot 10^{-6}$ и $0.36 \cdot 10^{-6}$ см³/г при 80 и 293 К соответственно), отражая изменения плотности состояний на уровне Ферми.

5. Заключение

Таким образом, проведенные исследования n -TiNiSn позволили установить механизм „априорного легирования“ полупроводника донорами как результат дефектности его кристаллической структуры из-за частично, до 0.5 ат%, занятия атомами Ni позиций Ti, что генерирует структурные дефекты донорной природы. Совпадение выводов о дефектности кристаллической структуры TiNiSn, сделанные по результатам расчета DOS, с таковыми, полученными при исследовании кристаллической структуры соединения рентгеноструктурными методами, служит основанием для предложения метода оптимизации модели кристаллической структуры соединений. Полученные результаты позволяют сделать предсказуемым процесс сильного легирования n -TiNiSn чужеродными атомами для получения максимальных значений термоэлектрической добротности [1].

Список литературы

- [1] Л.И. Анатыхчук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства* (Киев, Наук. думка, 1979).
- [2] Yu.V. Stadnyk, V.A. Romaka, Yu.K. Gorenko, L.P. Romaka, D. Fruchart, V.F. Chekurin. *J. Alloys Comp.*, **400**, 29 (2005).
- [3] D. Fruchart, V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, Yu.K. Gorenko, M.G. Shelyapina, V.F. Chekurin. *J. Alloys Comp.*, **438**, 8 (2007).
- [4] 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).
- [5] 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).

- [6] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [7] S. Ögut, K.M. Rabe. *Phys. Rev. B*, **51** (16), 10 443 (1995).
- [8] Ф.Г. Алиев, Н.Б. Брандт, В.В. Козырьков, В.В. Мошалков, Р.В. Сколоздра, Ю.В. Стаднык, В.К. Печарский. *Письма ЖЭТФ*, **45** (11), 535 (1987).
- [9] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G.P. Meisner. *Phys. Rev. B*, **59** (13), 8615 (1999).
- [10] K. Ahilan, M.C. Bennett, M.C. Aronson, N.E. Anderson, P.C. Canfield. *Phys. Rev. B*, **69**, 1492 (2004).
- [11] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, S. Asano. *Physica B*, **237–238**, 363 (1997).
- [12] R. Ferro, A. Saccone. *Intermetallic Chemistry* (Amsterdam, Elsevier, 2008).
- [13] Ф.Г. Алиев, Р.В. Сколоздра. *Тез. докл. V Всес. конф. по кристаллохимии интерметаллических соединений* (Львов, ЛьвовГУ, 1989) с. 10.
- [14] P. Larson, S.D. Mahanti, M.G. Kanatzidis. *Phys. Rev. B*, **62** (19), 12 754 (2000).
- [15] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *ЖЭТФ*, **61**, 816 (1971).
- [16] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *ЖЭТФ*, **62**, 1156 (1972).
- [17] L.G. Akselrud, Yu.N. Grin, P.Yu. Zavalii, V.K. Pecharsky, V.S. Fundamenskii. *Collected Abstract 12th Europ. Crystallographic Meeting* (М., Nauka, 1989) p. 155.
- [18] H. Akai. *J. Phys.: Condens. Matter*, **43**, 8045 (1989).
- [19] H. Overhof, W. Beyer. *Phil. Mag. B*, **43** (3), 433 (1981).

Редактор Л.В. Шаронова

Peculiarities of „a priori“ high doping mechanism in *n*-TiNiSn intermetallic semiconductor

V.A. Romaka^{+,*}, P. Rogl[‡], V.V. Romaka^{*}, E.K. Hlil[•], Yu.V. Stadnyk[#], S.M. Budgerak^{*}

⁺ 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

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

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

Abstract The crystal structure, the density of electron states distribution, electron transport and magnetic characteristics of the *n*-TiNiSn intermetallic semiconductor were investigated. It was shown that „a priori doping“ with donors was caused by redistribution of Ti and Ni atoms (up to 0.5 at%) in Ti crystallographic positions. The correlation between the donor concentration, amplitude of large-scale fluctuation in the continuous energy bands, and also the occupation level of the low-scale fluctuation potential wells by the charge carriers was established. The discussion of the results was carried out within the framework of the Shklovsky–Efros model of the highly doped and compensated semiconductor.