

УДК 621.315.592

## Особенности зонной структуры и механизмов проводимости полупроводника $n$ -HfNiSn, сильно легированного Ru

© В.А. Ромака<sup>+\*</sup>†, Р. Рогл<sup>#</sup>, В.В. Ромака<sup>\*</sup>, Ю.В. Стаднык<sup>\*</sup>, Р.О. Корж<sup>\*</sup>, В.Я. Крайовский<sup>\*</sup>, А.М. Горынь<sup>\*</sup>

<sup>+</sup> Институт прикладных проблем механики и математики им. Я. Пидстригача Национальной академии наук Украины, 79060 Львов, Украина

<sup>\*</sup> Национальный университет „Львовская политехника“, 79013 Львов, Украина

<sup>#</sup> Институт физической химии Венского университета, А-1090 Вена, Австрия

<sup>\*</sup> Львовский Национальный университет им. И. Франко, 79005 Львов, Украина

(Получена 17 марта 2014 г. Принята к печати 22 марта 2014 г.)

Исследованы кристаллическая и электронная структуры, энергетические и кинетические характеристики полупроводника  $n$ -HfNiSn, сильно легированного акцепторной примесью Ru, в диапазонах температур  $T = 80\text{--}400\text{ K}$ , концентраций Ru  $N_A^{\text{Ru}} \approx 9.5 \cdot 10^{19}\text{--}5.7 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$  ( $x = 0\text{--}0.03$ ). Установлен механизм генерирования структурных дефектов, приводящий к изменению ширины запрещенной зоны и степени компенсации полупроводника, суть которого в одновременном уменьшении концентрации и ликвидации структурных дефектов донорной природы в результате вытеснения  $\sim 1\%$  атомов Ni из позиций Hf (4a), генерировании структурных дефектов акцепторной природы при замещении атомов Ni в позициях 4c атомами Ru и генерировании дефектов донорной природы в виде вакансий в позиции Sn (4b). Результаты расчета электронной структуры HfNi<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>Sn согласуются с экспериментальными данными. Обсуждение результатов ведется в рамках модели сильно легированного и компенсированного полупроводника Шкловского–Эфроса.

### 1. Введение

В предложенной работе исследованы механизмы проводимости в термоэлектрическом материале — полупроводнике  $n$ -HfNiSn, сильно легированном акцепторной примесью Ru. Полученные результаты используются для оптимизации параметров термоэлектрических материалов с целью получения максимальных значений термоэлектрической добротности (эффективности преобразования тепловой энергии в электрическую) [1].

Наши предыдущие исследования  $n$ -HfNiSn [2–4] были посвящены, с одной стороны, установлению природы структурных дефектов и их зарядового состояния, расчету электронной структуры, изучению кинетических и магнитных характеристик, а с другой — изучению реакции полупроводника на легирование атомами Co, Rh и Sb, т.е. причин, приводящих к изменению упомянутых выше характеристик. Была установлена причина, из-за которой в полупроводнике электроны изначально являются основными носителями заряда. Оказалось, что в HfNiSn не все атомы занимают кристаллографические позиции, свойственные данному структурному типу MgAgAs (пространственная группа  $F\bar{4}3m$  [5]). Исследования показали, что кристаллографическая позиция 4a атомов Hf ( $5d^26s^2$ ) до  $\sim 1\%$  ( $y \leq 0.01$ ) занята атомами Ni ( $3d^84s^2$ ). Поскольку атомы Ni обладают большим по сравнению с атомами Hf числом  $3d$ -электронов, то занятие атомом Ni позиции 4a генерирует в кристалле

структурный дефект донорной природы. Это и является механизмом „априорного легирования“ полупроводника донорной примесью. В таком случае с учетом механизма структурных дефектов формула соединения имеет вид (Hf<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>)NiSn,  $y \leq 0.01$ .

Легирование  $n$ -HfNiSn атомами Co ( $3d^74s^2$ ) и Rh ( $4d^85s^1$ ) путем замещения атомов Ni также сопровождалось генерированием в кристалле структурных дефектов акцепторной природы, а легирование атомами Sb ( $4d^{10}5s^25p^3$ ) путем замещения атомов Sn ( $4d^{10}5s^25p^2$ ) — дефектов донорной природы [2–4]. Было также установлено, что легирование изменяет электронную структуру полупроводника, в частности ширину запрещенной зоны  $\epsilon_g$ , степень компенсации, положение уровня Ферми  $\epsilon_F$ , плотность состояний на уровне Ферми  $n(\epsilon_F)$ .

В предложенной работе мы исследуем процессы легирования  $n$ -HfNiSn примесью Ru, в частности механизмы и условия вхождения атомов Ru в матрицу полупроводника, с привлечением как экспериментальных методов анализа структуры кристалла, так и расчетов электронной структуры. В частности, исследована динамика изменения кристаллической и электронной структур, кинетических и энергетических характеристик, что позволило предложить механизм одновременного генерирования структурных дефектов акцепторной и донорной природы в HfNi<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>Sn, который и определяет свойства полупроводника.

† E-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

## 2. Методики исследований

Исследовались кристаллическая структура, плотность электронных состояний (DOS), кинетические и энергетические характеристики  $n$ -HfNiSn, сильно легированного примесью Ru. Образцы синтезированы в лаборатории Института физической химии Венского университета. Методом рентгеноструктурного анализа [6] с использованием программы Fullprof [7] получены значения периодов кристаллической решетки  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ . Использовался массив данных, полученный методом порошка (дифрактометр Guinier-Huber image plate system,  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение; диапазон углов  $8 \leq 2\theta \leq 100^\circ$ ). Химический и фазовый составы образцов контролировались при помощи сканирующего электронного микроскопа (SEM, Zeiss Supra 55VP) и микрозондового анализатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Расчеты электронной структуры проводились методами Корринги–Кона–Ростокера (KKR) в приближениях когерентного потенциала (CPA) и локальной плотности (LDA), а также плоских волн (FP-LAPW) в рамках теории функционала плотности (DFT) [8]. 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 [9]. Ширина энергетического окна, охватываемая контуром, составляла 16 эВ. Число значений энергии для расчетов DOS составило 1000. Измерялись температурные и концентрационные зависимости удельного сопротивления ( $\rho$ ) и коэффициента термоэдс ( $\alpha$ ) в диапазонах температур  $T = 80\text{--}400\text{ K}$ , концентраций  $\text{Ru } N_A^{\text{Ru}} \approx 9.5 \cdot 10^{19}\text{--}5.7 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$  ( $x = 0\text{--}0.03$ ).

## 3. Структурные исследования $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$

Рентгеновский фазовый и структурный анализ показал, что исследуемые образцы  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ , являются однофазными, а рентгеновские дифрактограммы индексируются в структурном типе MgAgAs [5,6]. В то же время в образцах с большим содержанием атомов Ru ( $x > 0.03$ ) присутствуют следы других фаз, указывая на ограниченную растворимость Ru (атомный радиус  $r_{\text{Ru}} = 0.132\text{ нм}$ ) в матрице HfNiSn. Поскольку атомы Ru ( $4d^7 5s^1$ ) имеют на один  $d$ -электрон меньше, чем атомы Ni, логично предположить, что замещение атомов Ni ( $4c$ ) на Ru будет генерировать в кристалле структурные дефекты акцепторной природы. Как результат, изменятся степень компенсации полупроводника, положение уровня Ферми, а также механизмы проводимости. В таком случае формулу соединения можно записать как  $(\text{Hf}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Ni}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ ,  $x = 0\text{--}0.03$ ,  $y \leq 0.01$ , где  $y$  — доля атомов Ni в позициях  $4a$  атомов Hf,  $x$  — доля атомов Ru в позициях  $4c$  атомов Ni.

На рис. 1 показана зависимость периода кристаллической решетки от состава  $a(x)$   $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ . *A priori*

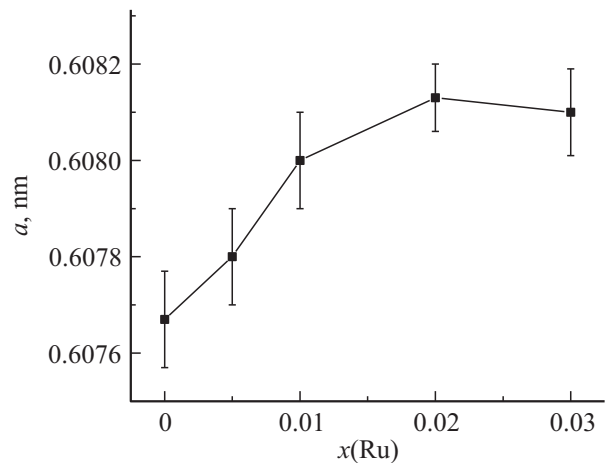


Рис. 1. Изменение значений периода  $a(x)$  кристаллической решетки  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ .

предполагалось, что зависимость  $a(x)$  не будет линейной. Учитывая, что ячейка HfNiSn изначально деформирована из-за занятия  $\sim 1\%$  позиций  $4a$  атомов Hf (атомный радиус  $r_{\text{Hf}} = 0.158\text{ нм}$ ) атомами Ni (атомный радиус  $r_{\text{Ni}} = 0.124\text{ нм}$ ), процесс вытеснения Ni из позиций  $4a$  и занятие их атомами Hf приведет к увеличению значений периода решетки  $a(x)$ . Если на этот процесс наложить еще и замещение атомов Ni также большими атомами Ru, то на участке концентраций  $0 < x \leq 0.01$  наклон зависимости  $a(x)$  будет более крутым, поскольку его определяют упомянутые выше два фактора.

После вытеснения атомов Ni из позиций  $4a$  (при  $x \approx 0.01$ ) скорость изменения  $a(x)$  (угол наклона) уменьшается и определяется только разницей атомных радиусов Ni и Ru. Этот процесс проявляется на участке  $0.01 < x \leq 0.02$  зависимости  $a(x)$  (рис. 1). Однако то, что на участке концентраций Ru  $0.02 \leq x \leq 0.03$  значения периода кристаллической решетки  $a(x)$  начнут уменьшаться, было неожиданным, поскольку не вписывалось в логику принятого механизма вхождения атомов примеси в структуру полупроводника [3,4].

Уточнение кристаллической структуры образцов методом порошка с одновременным уточнением изотропных параметров атомного замещения ( $B_{\text{iso}}$ ) и занятости кристаллографических позиций показало, что фактор несоответствия ( $R_{\text{Br}}$ ) модели структуры и массива экспериментальных результатов не превышает 4%. В то же время из-за незначительного количества Ru в структуре HfNiSn (с точки зрения рентгеновского метода [6]) мы не смогли однозначно определить модель пространственного расположения атомов в  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ . Дело в том, что значения фактора несоответствия  $R_{\text{Br}}$  для упорядоченного варианта расположения атомов и массива брэгговских отражений были незначительно меньшими (в пределах ошибки) относительно значений  $R_{\text{Br}}$  для неупорядоченного варианта (в упорядоченном варианте структуры атомы занимают только собственные им кристаллографические позиции согласно структурному

типу MgAgAs [5]). Принимая за основу упорядоченный вариант структуры  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ , в которой атомы Ni вытеснены из позиций  $4a$  ( $y = 0$ ), а атомы Ru замещают в позициях  $4c$  Ni, мы не можем объяснить причину уменьшения значений  $a(x)$  на участке  $0.02 \leq x \leq 0.03$ .

Таким образом, рентгеновский метод исследования кристаллической структуры  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  не позволил непротиворечиво объяснить динамику пространственного расположения атомов в матрице полупроводника, в частности природу всех структурных дефектов, определяющих его свойства. Однозначно установлено, что при легировании  $n$ -HfNiSn атомами Ru в кристалле одновременно происходит уменьшение и ликвидация дефектов донорной природы в результате вытеснения  $\sim 1\%$  атомов Ni из позиций Hf ( $4a$ ) и генерирование дефектов акцепторной природы в результате замещения атомов Ni ( $4c$ ) атомами Ru. В то же время не идентифицированы процессы и структурные изменения, вызывающие уменьшение значений периода кристаллической решетки  $a(x)$   $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  на участке концентраций  $0.02 \leq x \leq 0.03$ . Однако именно они, как будет показано далее, в конечном итоге определяют параметры полупроводника и его свойства.

#### 4. Исследование кинетических характеристик $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$

Температурные зависимости удельного сопротивления  $\ln \rho(1/T)$  и коэффициента термоэдс  $\alpha(1/T)$  для  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ ,  $x = 0-0.03$ , приведены на рис. 2. На зависимостях присутствуют высоко- и низкотемпературные активационные участки, что типично для сильно легированных и компенсированных полупроводников (СЛКП). Из активационных участков  $\ln \rho(1/T)$  определены значения энергий активации с уровня Ферми на уровень протекания зон непрерывных энергий ( $\varepsilon_1^{\rho}$ ) и прыжков электронов ( $\varepsilon_3^{\rho}$ ) по состояниям с энергиями, близкими к уровню Ферми  $\varepsilon_F$ , а из зависимостей  $\alpha(1/T)$  — значения энергий активации  $\varepsilon_1^{\alpha}$  и  $\varepsilon_3^{\alpha}$ , которые пропорциональны соответственно амплитуде модуляции зон непрерывных энергий и мелкомасштабной флуктуации в СЛКП [10–12].

Легирование  $n$ -HfNiSn наименьшими концентрациями Ru приводит к увеличению значений сопротивления: например, при 80 К  $\rho = 1071.1$ , 8775.8 и 9970.1 мкОм · м соответственно для  $x = 0$ , 0.005 и 0.01 (рис. 3,  $a$ ). Такое поведение  $\rho(x)$  на участке  $x = 0.005-0.01$  указывает на появление в кристалле акцепторов, концентрация которых увеличивается при росте числа атомов Ru, приводя к уменьшению концентрации свободных электронов из-за их вымораживания на примесный уровень, что и является причиной увеличения  $\rho(x)$   $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ .

Изначально нам также казалось понятным уменьшение значений  $\rho(x)$  при больших концентрациях примеси Ru,  $x > 0.01$ . Мы полагали, что увеличение концентрации акцепторов в конечном итоге приведет к подходу уровня Ферми  $\varepsilon_F$  к уровню протекания валентной зоны и,

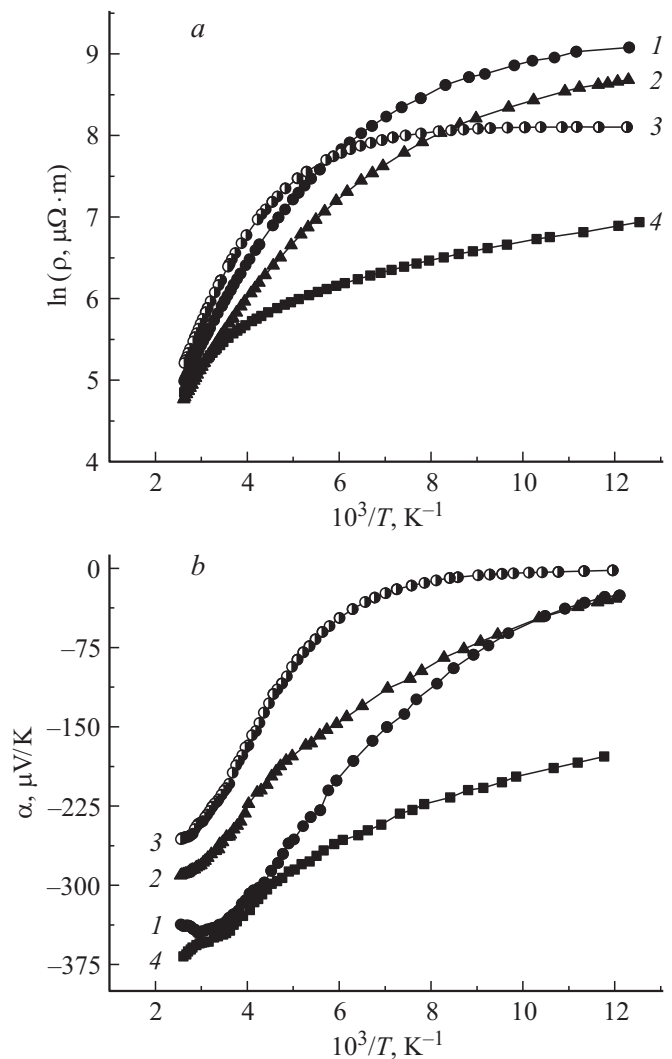
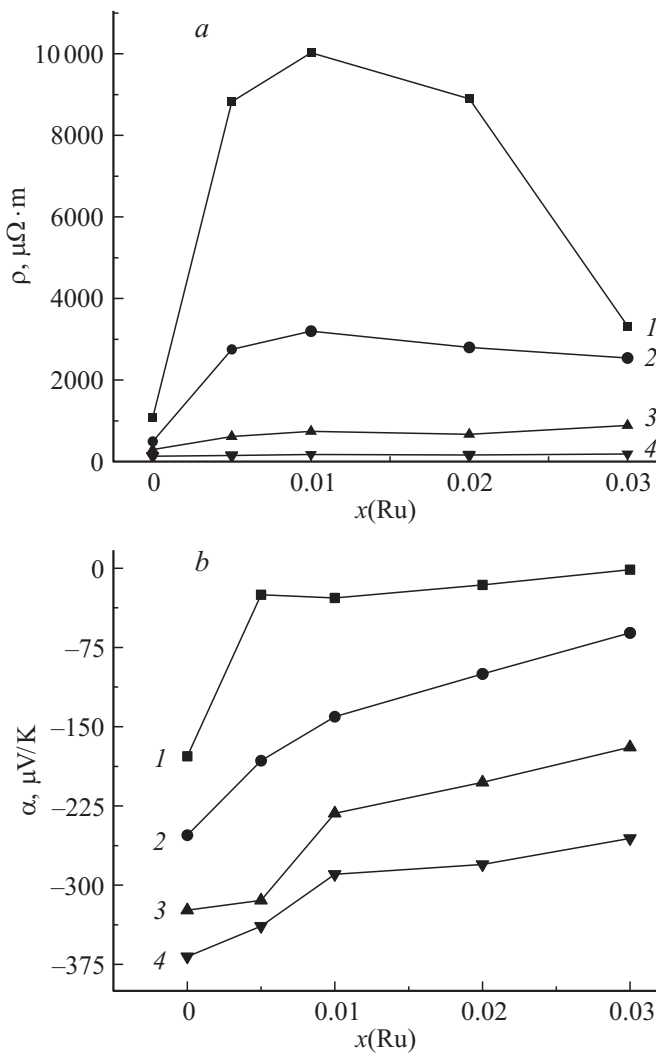


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  ( $a$ ) и коэффициента термоэдс  $\alpha$  ( $b$ )  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ :  $x = 0.005$  (1), 0.01 (2), 0.03 (3), 0 (4).

как результат, появлению и увеличению концентрации свободных дырок, которые в этих условиях станут главными носителями заряда.

Однако оказалось, что знак коэффициента термоэдс  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  во всем диапазоне концентраций примеси и температур оставался отрицательным (рис. 2,  $b$ , 3,  $b$ ), указывая на электроны как основные носители заряда. Следовательно, при концентрациях примеси  $x > 0.01$  мы и дальше наблюдаем активацию электронов с уровня Ферми  $\varepsilon_F$  на уровень протекания зоны проводимости. Однако возникает вопрос: почему же уменьшается удельное сопротивление  $\rho(x)$   $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  при  $x > 0.01$ ?

Такое поведение коэффициента термоэдс возможно при генерировании в кристалле доноров по не установленному ранее механизму. В этой связи можем предвидеть несколько сценариев поведения уровня Ферми. Во-первых, если скорость генерирования доноров будет



**Рис. 3.** Изменение значений удельного сопротивления  $\rho$  (a) и коэффициента термоэдс  $\alpha$  (b)  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  при температурах,  $T, \text{K}$ : 1 — 80, 2 — 160, 3 — 250, 4 — 380.

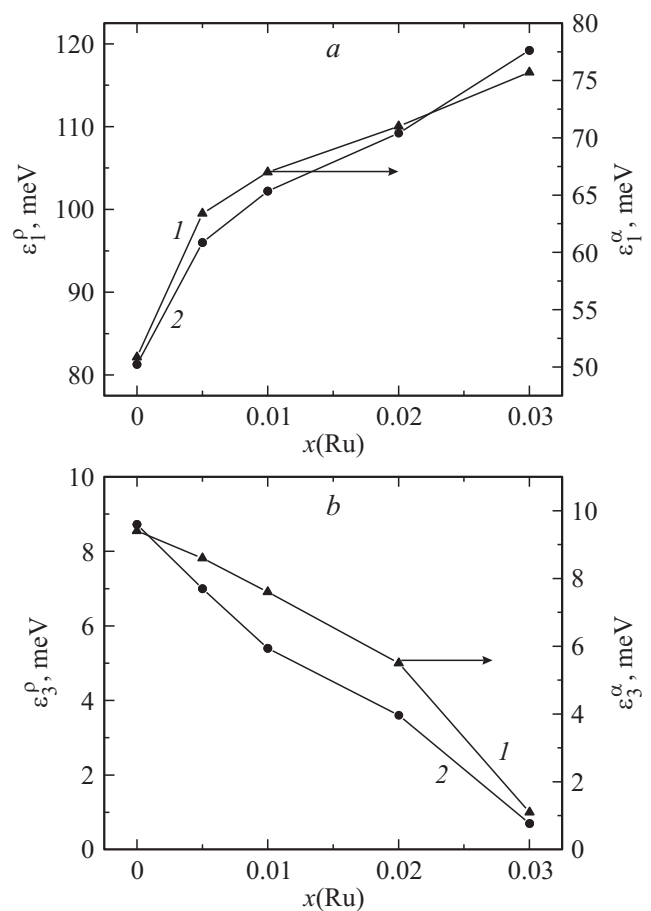
превышать таковую для акцепторов, то уменьшение значений  $\rho(x)$   $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  при  $x > 0.01$  связано с реверсным дрейфом уровня Ферми обратно к уровню протекания зоны проводимости. Во-вторых, если легирование полупроводника сопровождается уменьшением ширины запрещенной зоны  $\epsilon_g$  и скорость такого уменьшения превосходит скорость дрейфа уровня Ферми  $\epsilon_F$  от уровня протекания зоны проводимости, то уровень протекания будет „догонять“ уровень Ферми, а мы и дальше будем наблюдать активацию электронов на уровень протекания зоны проводимости.

Таким образом, можем предположить, что в  $n\text{-HfNiSn}$  при легировании Ru одновременно генерируются структурные дефекты акцепторной и донорной природы по неустановленному механизму, изменяя электронную структуру полупроводника, в частности ширину запрещенной зоны, плотность состояний на уровне Ферми и т.д.

Свидетельством того, что в кристалле  $n\text{-HfNiSn}$  генерируются дефекты акцепторной природы при легировании Ru является характер дрейфа уровня Ферми  $\epsilon_F$  (рис. 4, a). Как видно из рис. 4, a, введение в полупроводник наименьших концентраций примеси приводит к удалению уровня Ферми от уровня протекания зоны проводимости на величину  $\epsilon_1^p(x = 0.005) = 96.1 \text{ мэВ}$ , а при  $x = 0.03$  уровень Ферми отойдет на расстояние  $\epsilon_1^p(x = 0.03) = 119.2 \text{ мэВ}$ . Ширина запрещенной зоны  $n\text{-HfNiSn}$   $\epsilon_g = 287.7 \text{ мэВ}$ , следовательно,  $\epsilon_F$  не пересечет середину запрещенной зоны, что объясняет, почему электроны и дальше являются основными носителями тока.

С другой стороны, такое поведение  $\epsilon_F$  при значительных концентрациях акцепторной примеси ( $N_A^{\text{Ru}} = 5.7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0-0.003$ )) возможно только при наличии механизма генерирования дефектов донорной природы. Тот факт, что уровень Ферми медленно, но движется в направлении середины запрещенной зоны полупроводника (рис. 4, a), указывает на то, что скорость генерирования акцепторов превышает таковую для доноров.

Обращаем внимание на еще одну особенность зависимости  $\epsilon_1^p(x)$   $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ . На участке концентраций



**Рис. 4.** Изменение значений энергий активации в  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ . a:  $\epsilon_1^p$  (1),  $\epsilon_1^p$  (2); b:  $\epsilon_3^p$  (1),  $\epsilon_3^p$  (2).

примеси  $x = 0-0.005$  скорость дрейфа  $\varepsilon_F$  от зоны проводимости составляет:  $v_F = \Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 29.8$  мэВ/(%Ru). В то же время зависимость  $\varepsilon_1^o(x)$  на участке  $x > 0.005$  изменяет наклон, а скорость движения уровня Ферми становится более чем в 3 раза меньшей и составляет  $v_F \approx 9.3$  мэВ/(%Ru). Поскольку мы изменяем концентрацию примеси Ru по линейному закону, то вправе рассчитывать на такое же изменение его характеристик, например, положения уровня Ферми. Тот факт, что зависимость  $\varepsilon_1^o(x)$   $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  изменяет наклон при  $x > 0.005$  мы связываем с проявлением механизма уменьшения и ликвидации дефектов донорной природы на участке  $x = 0-0.005$  из-за вытеснения атомов Ni из кристаллографических позиций Hf.

Доказательством того, что в  $n\text{-HfNiSn}$  при легировании примесью Ru одновременно увеличиваются концентрации акцепторов и доноров, приводя к росту степени компенсации полупроводника, является характер изменения энергий активации  $\varepsilon_1^o$  и  $\varepsilon_3^o$  (рис. 4, b), определенных из высоко- и низкотемпературных участков зависимостей  $\alpha(1/T)$  (рис. 2, b). Можем утверждать, что при легировании  $n\text{-HfNiSn}$  примесью Ru увеличивается степень компенсации, на что указывает увеличение амплитуды модуляции крупномасштабных флуктуаций от значений  $\varepsilon_1^o(x=0) = 50.9$  мэВ до  $\varepsilon_1^o(x=0.03) = 75.7$  мэВ (рис. 4, a). Одновременно происходит уменьшение энергии активации прыжковой проводимости  $\varepsilon_3^o$  и глубины потенциальной ямы мелкомасштабной флуктуации  $\varepsilon_3^o$  (рис. 4, b).

Таким образом, объяснить поведение кинетических и энергетических характеристик  $n\text{-HfNiSn}$ , сильно легированного примесью Ru, основываясь на установленных в разд. 3 механизмах изменения степени компенсации полупроводника, не представляется возможным. Результаты экспериментальных исследований показали, что механизм одновременного уменьшения и ликвидации дефектов донорной природы в результате вытеснения  $\sim 1\%$  атомов Ni из позиций 4a Hf и генерирование дефектов акцепторной природы при замещении атомов Ni в позициях 4c атомами Ru не в полной мере отражает процессы в кристалле. Далее, используя метод оптимизации модели кристаллической структуры на основе результатов расчета электронной структуры и физических свойств полупроводника [13], мы предложим механизм одновременного генерирования акцепторов и доноров в  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ , что позволит объяснить полученные результаты.

## 5. Расчет электронной структуры и уточнение кристаллической структуры $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$

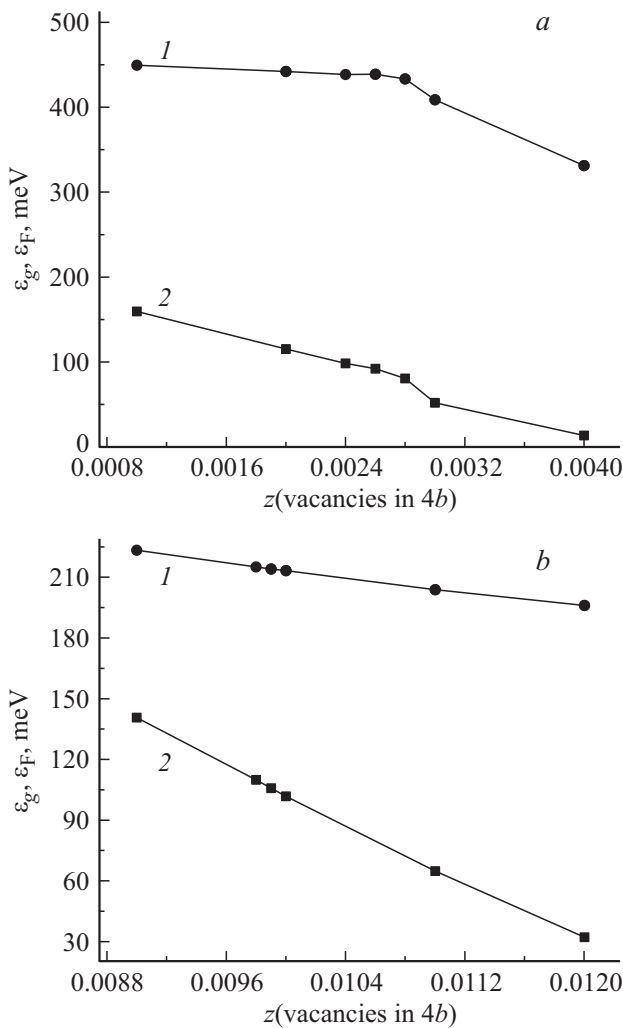
Поскольку до конца не понятен механизм дефектообразования в реальном кристалле  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ , решим обратную задачу. Известно, что для расчета энергии электрона в первой зоне Бриллюэна необходимо знать пространственное расположение атомов в элементарной

ячейке. С другой стороны, даже наименьшие структурные вариации изменяют локальную симметрию кристалла и распределение электронной плотности. В таком случае, адекватность результатов расчета DOS экспериментальным результатам предусматривает по умолчанию, что модель структуры вещества в полной мере отражает пространственное расположение атомов в кристалле. Из этого логически вытекает, что результаты расчета электронной структуры в сопоставлении с результатами физических свойств кристалла дают возможность получить информацию о его структуре, которая является недоступной при использовании рентгеновских методов исследования.

Используя привязку к числовым значениям энергии активации  $\varepsilon_1^o$  с уровня Ферми на уровень протекания зоны проводимости  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ , искали степень компенсации полупроводника, которая обеспечит экспериментально установленную скорость движения уровня Ферми  $v_F \approx 9.3$  мэВ/(%Ru). Расчеты DOS проведены для разных вариантов как расположения атомов в узлах элементарной ячейки, так и степени занятости позиций собственными или чужими атомами. Оказалось, что наиболее приемлемым является вариант пространственного расположения атомов, предусматривающий появление вакансий в позициях Sn (4b). В этом случае формула соединения изменится —  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}_{1-z}$ , а кристаллическая структура полупроводника останется упорядоченной, однако деформированной. Поскольку атомы Sn являются наибольшими в  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}_{1-z}$  (атомный радиус  $r_{\text{Sn}} = 0.162$  нм), появление вакансий в позициях 4b атомов Sn приведет к уменьшению значений  $a(x)$  из-за деформирования решетки на участке концентраций  $0.02 \leq x \leq 0.03$  (рис. 1). Очевидно, что дальнейшее увеличение числа атомов Ru в  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}_{1-z}$  и, как результат, увеличение числа вакансий в позициях 4b, нарушит устойчивость структуры из-за сильной деформации, что объясняет ограниченную растворимость Ru.

На рис. 5 показаны результаты расчета ширины запрещенной зоны  $\varepsilon_g$  и положения уровня Ферми  $\varepsilon_F$  от концентрации генерированных вакансий в позициях Sn (4b) при разных концентрациях примеси Ru. Используя полученные из эксперимента значения положения уровня Ферми  $\varepsilon_F$  в зависимости от концентрации Ru (рис. 4, a), находим число вакансий ( $z$ ) в позициях атомов Sn (4b). Как следует из рис. 5, при неизменной концентрации примеси Ru в  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}_{1-z}$  ширина запрещенной зоны  $\varepsilon_g$  и положение уровня Ферми  $\varepsilon_F$  зависят от концентрации вакансий ( $z$ ) в позициях Sn (4b).

С другой стороны, установив, каким образом параметры полупроводника — ширина запрещенной зоны и положение уровня Ферми — зависят от концентрации атомов Ni в позициях Hf (4a) и концентрации вакансий в позициях Sn (4b), мы сравнили полученные результаты с экспериментальными данными и получили зависимость, которая отображает динамику изменения концентрации дефектов донорной природы в  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  (рис. 6, a). Полученный результат объясняет пространственное расположение атомов в  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ .



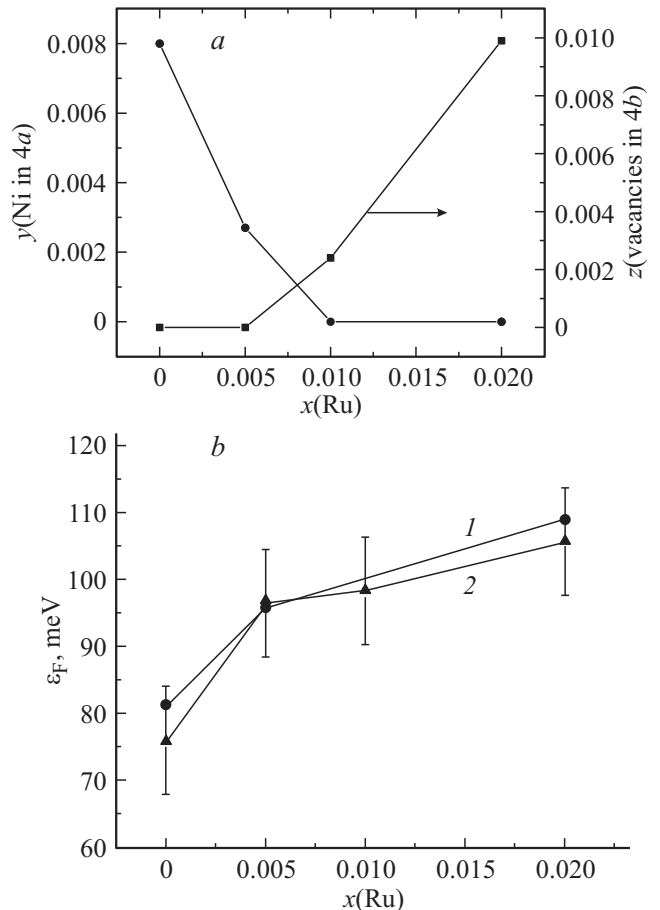
**Рис. 5.** Изменение значений ширины запрещенной зоны  $\epsilon_g$  (1) и положения уровня Ферми  $\epsilon_F$  (2) в  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}_{1-z}$  от концентрации генерированных вакансий в позиции Sn (4b): а —  $x = 0.01$ , б —  $x = 0.02$ .

Тот факт, что проведенные исследования адекватно отражают состояние вещества и его свойства, подтверждают результаты рис. 6, б. Видно, что динамика изменения положения уровня Ферми, установленная из экспериментальных зависимостей  $\ln \rho(1/T)$ , в пределах точности расчета  $\pm 8$  мэВ совпадает с таковой, полученной в результате расчета плотности электронных состояний в  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ .

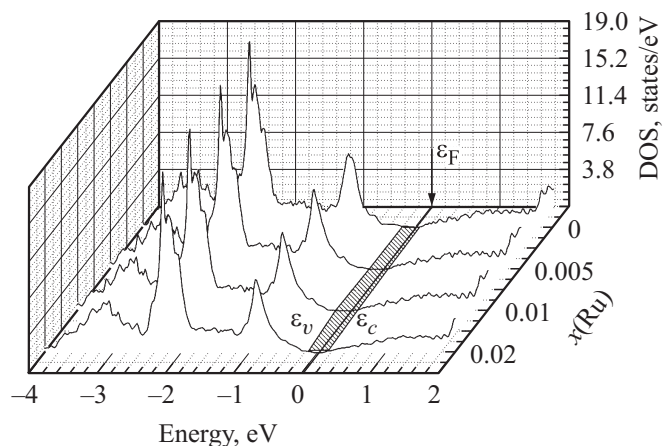
На основе полученных знаний о механизмах генерирования структурных дефектов в  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ , определяющих его электронную структуру, произведен расчет DOS (рис. 7). Предложенная на рис. 7 модель электронной структуры  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  адекватно отражает существующую в полупроводнике степень компенсации. Из рис. 7 следует, что уровень Ферми медленно дрейфует в направлении валентной зоны, что вызвано одновременным генерированием акцепторов и доноров, причем, как можем определить из рис. 6, а, скорость

генерирования доноров в 2 раза меньшая, чем скорость генерирования акцепторов.

Таким образом, результатом комплексного исследования структурных, энергетических и кинетических характеристик  $n$ - $\text{HfNiSn}$ , сильно легированного Ru, является



**Рис. 6.** Изменение концентраций атомов Ni в позициях Hf 4a, вакансий в позициях Sn 4b (а) и значений энергии Ферми в  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  (б): 1 — эксперимент, 2 — расчет.



**Рис. 7.** Суммарная плотность электронных состояний DOS в  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ .



установление природы механизма генерирования структурных дефектов, приводящего к изменению ширины запрещенной зоны и степени компенсации полупроводника, суть которого в одновременном уменьшении и ликвидации структурных дефектов донорной природы в результате вытеснения  $\sim 1\%$  атомов Ni из позиций Hf (4a), генерировании структурных дефектов акцепторной природы при замещении атомов Ni в позициях 4c атомами Ru и генерировании дефектов донорной природы в виде вакансий в позициях Sn (4b).

Работа выполнена в рамках гранта Национальной академии наук Украины, № 106U000594.

## Список литературы

- [1] S.R. Culp, S.J. Poon, N. Hickman, T.M.J. Tritt. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, (16), 042 106 (2006).
- [2] V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, V. Krayovsky. *Intermetallics*, **35**, 45 (2013).
- [3] В.А. Ромака, Р. Рогл, Ю.В. Стаднык, В.В. Ромака, Е.К. Нлил, В.Я. Крайовский, А.М. Горынь. *ФТП*, **46**, 1130 (2012).
- [4] В.А. Ромака, Р. Рогл, В.В. Ромака, Ю.В. Стаднык, Е.К. Нлил, В.Я. Крайовский, А.М. Горынь. *ФТП*, **47**, 1157 (2013).
- [5] R. Ferro, A. Saccone. *Intermetallic Chemistry* (Amsterdam, Elsevier, 2008).
- [6] V.K. Pecharsky, P.U. Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* (N.Y., Springer, 2005).
- [7] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal. *Mater. Sci. Forum (Proc. EPDIC7)*, **378–381**, 118 (2001).
- [8] M. Schröter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy. *Phys. Rev. B*, **52**, 188 (1995).
- [9] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams. *Calculated electronic properties of metals* (N.Y., Pergamon Press, 1978).
- [10] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *ЖЭТФ*, **61**, 816 (1971).
- [11] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *ЖЭТФ*, **62**, 1156 (1972).
- [12] В.А. Ромака, Ю.В. Стаднык, В.В. Ромака, Д. Фрушарт, Ю.К. Гореленко, В.Ф. Чекурин, А.М. Горынь. *ФТП*, **41**, 1059 (2007).
- [13] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стаднык. *Интерметаллические полупроводники: свойства и применения* (Львов, Львовская политехника, 2011).

Редактор Л.В. Шаронова

## Features of band structure and conduction mechanisms of $n$ -HfNiSn semiconductor heavy doped with Ru

V.A. Romaka<sup>+,\*</sup>, P. Rogl<sup>#</sup>, V.V. Romaka<sup>\*</sup>, Yu.V. Stadnyk<sup>•</sup>, R.O. Korzh<sup>\*</sup>, V.Ya. Krayovskyy<sup>\*</sup>, A.M. Horyn<sup>•</sup>

<sup>+</sup> Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics, National Academy of Sciences of Ukraine, 79060 Lviv, Ukraine

<sup>\*</sup> National University „Lvivska Politechnika“, 79013 Lviv, Ukraine

<sup>#</sup> Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Austria

<sup>•</sup> Ivan Franko Lviv National University, 79005 Lviv, Ukraine

**Abstract** The crystal and electronic structure, energy and kinetic properties of  $n$ -HfNiSn, heavy doped with Ru acceptor impurity in the ranges of temperature  $T = 80–400$  K and Ru concentration  $N_A^{Ru} \approx 9.5 \cdot 10^{19}–5.7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0–0.03$ ) were investigated. The mechanism of generation of structural defects, leading to a change in the band gap and the degree of compensation of the semiconductor is determined. The mechanism essence is simultaneous concentration reduction and elimination of structural defects of the donor nature as a result of displacement of  $\sim 1\%$  of Ni atoms from the positions of Hf (4a), generation of structural defects with acceptor nature by substitution of Ni by Ru atoms in 4c sites and generation of donor nature defects in the form of vacancies in Sn (4b) sites. The results of calculation of the electronic structure HfNi<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>Sn are in agreement with experimental data and are discussed in the framework of the heavy doped and compensated semiconductor model by Shklovsky–Efros.