

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

© В.А. Ромака<sup>\*†</sup>, Р. Рогл<sup>\*</sup>, В.В. Ромака<sup>+</sup>, Д. Касцоровски<sup>♦</sup>, Ю.В. Стаднык<sup>♦</sup>,  
Р.О. Корж<sup>+</sup>, В.Я. Крайовский<sup>+</sup>, Т.М. Ковбасюк<sup>+</sup>

<sup>\*</sup> Институт прикладных проблем механики и математики им. Я. Пидстрыгача 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> Институт низких температур и структурных исследований Польской академии наук, 50-950 Вроцлав, Польша

(Получена 10 апреля 2014 г. Принята к печати 3 июня 2014 г.)

Исследованы кристаллическая и электронная структуры, энергетические, кинетические и магнитные характеристики полупроводника  $n$ -HfNiSn, сильно легированного акцепторной примесью Lu, в диапазонах:  $T = 80\text{--}400\text{ К}$ ,  $N_{\text{A}}^{\text{Lu}} \approx 1.9 \cdot 10^{20}\text{--}1.9 \cdot 10^{21}\text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.01\text{--}0.10$ ) и  $H \leq 10\text{ кГс}$ . Установлена природа 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 позиции Hf (4a), генерировании структурных дефектов акцепторной природы при замещении атомов Ni в позиции 4c атомами Lu и генерировании дефектов донорной природы в виде вакансий в позиции Sn (4b). Результаты расчета электронной структуры  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  согласуются с экспериментальными данными. Обсуждение результатов ведется в рамках модели сильно легированного и компенсированного полупроводника Шкловского–Эфроса.

### 1. Введение

В работе продолжены исследования полупроводникового термоэлектрического материала, полученного путем сильного легирования ( $N_{\text{A,D}} \approx 10^{19}\text{--}10^{20}\text{ см}^{-3}$ ) [1]  $n$ -HfNiSn атомами редкоземельного металла Lu, введенными в кристалл путем замещения атомов Hf [2,3]. Интерес к термоэлектрическим материалам на основе полупроводников  $n$ -ZrNiSn,  $n$ -HfNiSn,  $n$ -TiNiSn и  $p$ -TiCoSb (структурный тип MgAgAs, пространственная группа  $F\bar{4}3m$  [4]) обусловлен одновременно высокими значениями электропроводности и коэффициента термоэдс, что обеспечивает высокую эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую. Именно этот фактор делает упомянутые полупроводники одними из наиболее исследуемых и перспективных термоэлектрических материалов [5–9].

Известно, что оптимизация параметров термоэлектрических материалов для получения максимальных значений термоэлектрической добротности  $Z$  осуществляется легированием базового полупроводника ( $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$ , где  $\alpha$  — коэффициент термоэдс,  $\sigma$  — удельная электропроводность,  $\kappa$  — коэффициент теплопроводности). По этой причине в работе исследовано влияние сильного легирования  $n$ -HfNiSn атомами Lu на изменение структурных, энергетических, кинетических и магнитных характеристик  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ .

С другой стороны, наличие в полупроводнике значительного числа положительно и отрицательно заряженных центров делает его сильно легированным и сильно

компенсированным (СЛСКП), а также является причиной крупномасштабных флуктуаций потенциала [1]. Далее будут исследованы механизмы образования заряженных центров различной природы (структурные дефекты) в СЛСКП  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ , приводящие к модуляции зон непрерывных энергий, а также установлено их влияние на структурные, энергетические, кинетические и магнитные характеристики. Полученный результат имеет также практическую ценность, поскольку позволяет определить концентрацию примеси Lu в  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ , значение которой обеспечит максимальную эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую.

### 2. Методики исследований

Исследовалась кристаллическая структура, рассчитана плотность электронных состояний (DOS), измерены кинетические, энергетические и магнитные характеристики  $n$ -HfNiSn, сильно легированного Lu. Образцы синтезированы в лаборатории Института физической химии Венского университета. Методом рентгеноструктурного анализа с использованием программы Fullprof [10] получены значения периодов кристаллической решетки  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ . Использовался массив данных, полученный методом порошка (дифрактометр Guinier-Huber image plate system,  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение;  $8 \leq 2\theta \leq 100^\circ$ ). Химический и фазовый составы образцов контролировались сканирующим электронным микроскопом (SEM, Zeiss Supra 55VP) и микронзондовым анализатором (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Расчеты электронной структуры проводились методами Корринги-

<sup>†</sup> E-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

Кона-Ростокера (KKR) в приближении когерентного потенциала (CPA) и локальной плотности (LDA) [11]. 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 [12]. Ширина энергетического окна, охватываемая контуром, составляла 16 эВ. Число значений энергии для расчетов DOS составляло 1000. Измерялись температурные и концентрационные зависимости удельного сопротивления ( $\rho$ ), коэффициента термоэдс ( $\alpha$ ) относительно меди и магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) методом Фарадея в диапазонах температур  $T = 80\text{--}400$  К, концентрации лютеция  $N_{\text{Lu}}^{\text{Lu}} \approx 1.9 \cdot 10^{20}\text{--}1.9 \cdot 10^{21}$  см $^{-3}$  ( $x = 0.01\text{--}0.10$ ) и индукции магнитного поля  $H \leq 10$  кГс.

### 3. Исследование структурных особенностей $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$

Микронзондовый анализ качественного и количественного элементного состава образцов  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  показал их соответствие исходным составам шихты, что является одним из тестов прогнозированного замещения атомов Hf на Lu. В свою очередь рентгеновские фазовый и структурный анализы показали, что все образцы  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  до состава  $x = 0.35$  включительно (рис. 1, см. вставку) кристаллизуются в структурном типе MgAgAs [4] и не содержат других фаз. Исследования также подтвердили результат [13] относительно неупорядоченности кристаллической структуры  $n\text{-HfNiSn}$ , суть которой в частичном, до  $\sim 1\%$ , занятии атомами Ni ( $3d^84s^2$ ) позиции  $4a$  атомов Hf ( $5d^26s^2$ ), что порождает в кристалле структурные дефекты донорной природы и определяет электроны основными носителями тока.

Уточнение кристаллической структуры  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  методом порошка с одновременным уточнением изотропных параметров атомного замещения и занято-

сти кристаллографической позиции Hf ( $4a$ ) показало, что наименьшее значение коэффициента несоответствия модели структуры и массива береговых отражений ( $R_{\text{Br}} = 2.7\%$ ) получено для модели, у которой для  $x \geq 0.01$  занятость позиции Hf(Lu) составляет 100%. Другими словами, введение в  $\text{HfNiSn}$  атомов Lu упорядочивает кристаллическую структуру, что делает ее термически стабильной и создает условия для получения термоэлектрического материала со стабильными характеристиками.

Как видно на рис. 1, замещение атомов Hf ( $r_{\text{Hf}} = 0.158$  нм) атомами большего размера Lu ( $r_{\text{Lu}} = 0.173$  нм) ожидаемо приводит к увеличению значений периода решетки  $a(x)$   $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ . Обращаем внимание на наличие двух линейных участков на зависимости  $a(x)$ :  $0 \leq x \leq 0.01$  и  $x \geq 0.03$ . Такая, на первый взгляд, незначительная особенность в поведении  $a(x)$  характерна и для ранее исследованных родственных твердых растворов на основе  $n\text{-ZrNiSn}$  и  $n\text{-TiNiSn}$ , что служило подтверждением правильности предложенных моделей структуры указанных полупроводников [4,9].

Действительно, если в исходной структуре соединения  $\text{HfNiSn}$  позиция атомов Hf частично занята атомами меньшего размера Ni ( $r_{\text{Ni}} = 0.124$  нм), то при легировании полупроводника атомами Lu на участке концентраций  $0 \leq x \leq 0.01$  происходит вытеснение с позиции  $4a$  атомов меньшего размера Ni атомами значительно большего размера Lu (на  $\sim 40\%$ ). При концентрациях Lu  $x \geq 0.01$  все атомы Ni будут вытеснены с позиции Hf и происходит замещение атомов Hf на Lu, у которых разница в атомных радиусах значительно меньше. В таком случае амплитуда изменения значений периода кристаллической решетки  $a(x)$   $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  на участках  $0 \leq x \leq 0.01$  и  $x \geq 0.03$  будет разной; в первом случае эти изменения будут значительными, на что указывает больший угол наклона зависимости  $a(x)$ , что возможно только при вытеснении атомов меньшего размера Ni с позиций атомов большего размера Hf.

Используя предпосылку, что легирование  $n\text{-HfNiSn}$  атомами Lu упорядочивает кристаллическую структуру полупроводника, а атомы Lu замещают в позиции  $4a$  атомы Hf, мы рассчитали изменение значений периода решетки  $a(x)$  (рис. 1, кривая 2). Для упрощения расчетов было также принято, что структура исходного соединения  $\text{HfNiSn}$  упорядочена, т.е. все атомы занимают только надлежащие им позиции в соответствии со структурным типом MgAgAs [4]. Именно по этой причине рассчитанное значение  $a(x)$  для  $\text{HfNiSn}$  является большим, нежели экспериментально полученное, что понятно, поскольку в реальном кристалле  $\sim 1\%$  больших атомов Hf вытеснены меньшими атомами Ni. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных значений  $a(x)$  (рис. 1) наглядно демонстрирует структурные изменения, выявленные при уточнении кристаллической структуры  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ .

Процесс упорядочения кристаллической структуры  $n\text{-HfNiSn}$  при легировании Lu, кроме структурных осо-

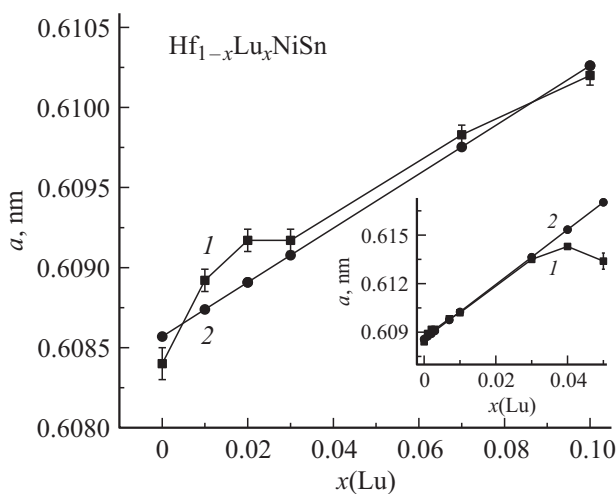
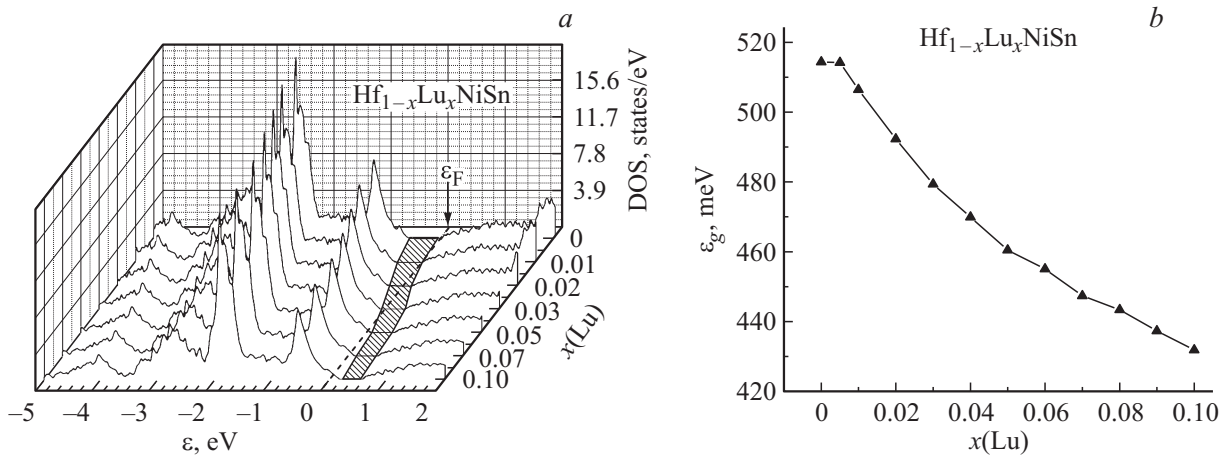


Рис. 1. Изменение значений периода кристаллической решетки  $a(x)$   $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ : 1 — эксперимент, 2 — расчет.



**Рис. 2.** Расчет плотности электронных состояний DOS (a) и изменение значений ширины запрещенной зоны  $\epsilon_g$  (b)  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ .

бенностей, вносит существенный вклад в перераспределение электронной плотности. Так, если в  $\text{HfNiSn}$  присутствуют структурные дефекты донорной природы как результат вытеснения до  $\sim 1\%$  атомов Hf атомами Ni, то процесс упорядочения кристаллической структуры при легировании Lu сопровождается, с одной стороны, уменьшением числа структурных дефектов донорной природы поскольку атомы Ni покидают позицию атомов Hf („залечивание“ дефектов донорной природы в позиции 4a). С другой стороны, поскольку атом Lu ( $5d^16s^2$ ) владеет на один  $5d$ -электрон меньше, чем атом Hf, то такое легирование генерирует в кристалле структурные дефекты акцепторной природы.

Таким образом, легирование  $n\text{-HfNiSn}$  атомами Lu сопровождается одновременным уменьшением и ликвидацией дефектов донорной природы в результате вытеснения  $\sim 1\%$  атомов Ni из позиции Hf (4a) и генерированием дефектов акцепторной природы в результате замещения атомов Hf атомами Lu. Это приведет к существенному изменению соотношения числа доноров и акцепторов — степени компенсации полупроводника, а также типа основных носителей тока — от электронов для  $x = 0$  до дырок при  $x \geq 0.01$ .

#### 4. Исследование электронной структуры $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$

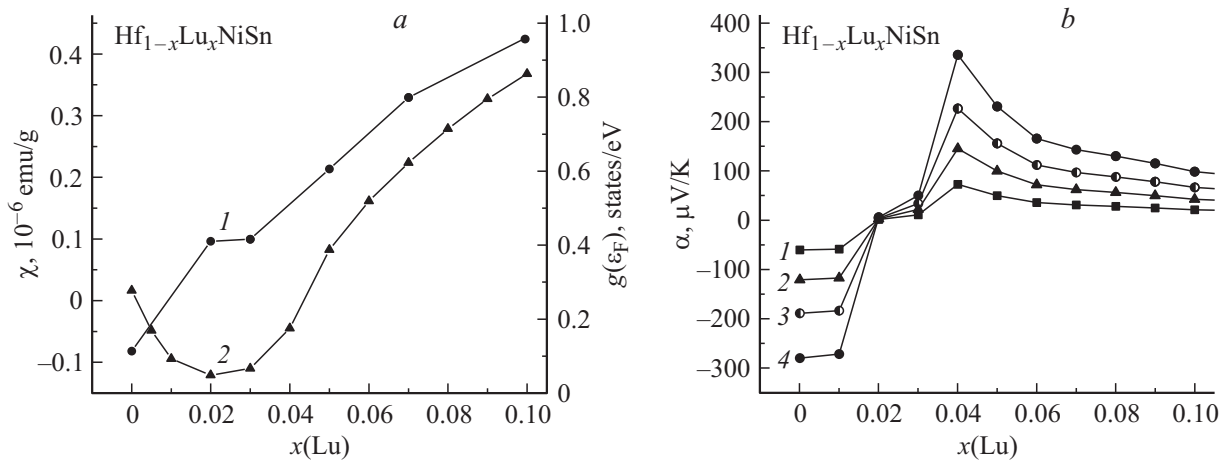
Для прогнозирования поведения уровня Ферми  $\epsilon_F$ , ширины запрещенной зоны  $\epsilon_g$ , кинетических характеристик  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ ,  $0 \leq x \leq 0.10$ , проведен расчет плотности электронных состояний (DOS) (рис. 2, a). Принимая во внимание результаты структурных исследований, расчет проведен для упорядоченного варианта структуры.

В  $n\text{-HfNiSn}$  уровень Ферми  $\epsilon_F$  находится на расстоянии  $\sim 81.3$  мэВ от уровня протекания зоны проводимости [13]. Легирование полупроводника акцепторной примесью Lu приводит к увеличению степени компенсации и дрейфу уровня Ферми  $\epsilon_F$  в направлении середины запрещенной зоны  $\epsilon_g$  (заштрихованная область на рис. 2, a).

Пересечение уровнем Ферми  $\epsilon_F$  середины запрещенной зоны и дальнейшее движение в направлении уровня протекания валентной зоны приведет к изменению типа проводимости полупроводника, а дырки станут основными носителями тока. В таком случае дальнейшее легирование полупроводника  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  теперь дырочного типа проводимости акцепторной примесью Lu будет сопровождаться уменьшением степени компенсации. Расчеты также показывают, что, кроме дрейфа уровня Ферми  $\epsilon_F$ , уменьшается ширина запрещенной зоны  $\epsilon_g$  (рис. 2, b) от значений  $\epsilon_g(x = 0) = 514.3$  мэВ и  $\epsilon_g(x = 0.05) = 460.4$  мэВ до  $\epsilon_g(x = 0.10) = 431.8$  мэВ.

Прогнозируемое поведение уровня Ферми  $\epsilon_F$  в  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  сопровождается интересными процессами изменения плотности состояний на уровне Ферми  $g(\epsilon_F)$  (рис. 3, a, кривая 2). Так, легирование  $n\text{-HfNiSn}$  акцепторной примесью Lu ожидаемо приводит к уменьшению значений  $g(\epsilon_F)$ , а минимум на зависимости  $g(\epsilon_F)$  соответствует пересечению уровнем Ферми середины запрещенной зоны  $\epsilon_g$  полупроводника. В  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ , когда  $\epsilon_F$  пересечет середину запрещенной зоны и будет приближаться к уровню протекания валентной зоны, значения  $g(\epsilon_F)$  начнут увеличиваться.

Представленные результаты расчета DOS и, в частности, плотности состояний на уровне Ферми  $g(\epsilon_F)$  согласуются с результатами экспериментальных измерений магнитной восприимчивости  $\chi$  для  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  (рис. 3, a, кривая 1). Исследования показали, что  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ ,  $x > 0.01$ , парамагнетики Паули, а магнитная восприимчивость определяется электронным газом, значения которой пропорциональны плотности состояний на уровне Ферми. На зависимости  $\chi(x)$  (рис. 3, a, кривая 1) в интервале концентраций  $x = 0.02\text{--}0.03$  наблюдается плато, происхождение которого мы связываем с изменением значений  $g(\epsilon_F)$   $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ . В данном контексте необходимо отметить, что  $n\text{-HfNiSn}$  не является парамагнетиком Паули, а слабым диамагнетиком, на что указывают отрицательные значения магнитной восприимчивости:  $\chi(x = 0) = -0.082$  см<sup>3</sup>/г. Из-за этого



**Рис. 3.** Изменение значений магнитной восприимчивости  $\chi$  (кривая 1), плотности электронных состояний на уровне Ферми  $g(\epsilon_F)$  (кривая 2) (a) и коэффициента термоэдс  $\alpha$  (расчет) (b)  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  при температурах: 1 — 80, 2 — 160, 3 — 250, 4 — 380 К.

рост значений  $\chi(x)$  на участке концентраций  $x = 0-0.02$  мы не вправе ассоциировать с увеличением плотности состояний на уровне Ферми.

Расчитав электронную структуру  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ , был получен механизм прогнозирования кинетических характеристик полупроводника. На рис. 3, b, как пример, оказаны рассчитанные значения коэффициента термоэдс  $\alpha(x)$   $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  при разных температурах. Изменяя концентрацию Lu, можем прогнозировать в  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  высокие как положительные, так и отрицательные значения коэффициента термоэдс, а также высокие значения электропроводности, что является условием получения высоких значений термоэлектрической добротности [9].

Таким образом, результаты расчета плотности электронных состояний  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ , выполненные на основе результатов структурных исследований, подтверждают акцепторную природу структурных дефектов, генерированных в кристалле при замещении атомов Hf на атомы Lu. Представленные далее результаты экспериментальных исследований электрических свойств  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  покажут степень соответствия результатов расчета реальным процессам в кристаллах.

## 5. Исследование кинетических и энергетических характеристик $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$

Температурные зависимости удельного сопротивления  $\ln \rho(1/T)$  и коэффициента термоэдс  $\alpha(1/T)$  для  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ ,  $0 \leq x \leq 0.10$ , показаны на рис. 4. Зависимости  $\ln \rho(1/T)$  и  $\alpha(1/T)$  являются типичными для легированных и компенсированных полупроводников с высоко- и низкотемпературными активационными участками, указывающими на несколько активационных механизмов проводимости. Из активационных участков  $\ln \rho(1/T)$  вычислены значения энергии активации с уровня Ферми  $\epsilon_F$  на уровне протекания зон непрерывных

энергий  $\epsilon_1^o$  и энергии прыжковой проводимости  $\epsilon_3^o$  по состояниям, близким к уровню Ферми  $\epsilon_F$ . Из зависимостей  $\alpha(1/T)$  вычислены значения энергии активации  $\epsilon_1^a$  и  $\epsilon_3^a$ , пропорциональные амплитуде модуляции зон непрерывных энергий и мелкомасштабной флуктуации СЛСКП [1,14].

Как показано на рис. 4 и 5, b, коэффициент термоэдс  $n\text{-HfNiSn}$  имеет отрицательные значения, а электроны являются основными носителями тока. Это известный и ожидаемый результат, отражающий донорную природу структурных дефектов  $n\text{-HfNiSn}$ . Введение в  $\text{HfNiSn}$  наименьшей в эксперименте концентрации атомов Lu приводит к изменению типа проводимости полупроводника  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ : при  $x \geq 0.01$  значения коэффициента термоэдс становятся положительными во всем диапазоне концентраций, указывая, что уровень Ферми  $\epsilon_F$  расположен ближе к уровню протекания валентной зоны (рис. 4 и 5, b). Такое поведение уровня Ферми было предсказано расчетами электронной структуры и является следствием генерирования в кристалле  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  структурных дефектов акцепторной природы.

Еще одним экспериментальным доказательством того, что атомы Lu, введенные в структуру  $\text{HfNiSn}$ , генерируют в кристалле дефекты акцепторной природы, является поведение удельного сопротивления  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  во всем температурном и концентрационном диапазонах (рис. 5, a). Так, введение наименьшей в эксперименте концентрации атомов Lu сопровождается резким уменьшением удельного сопротивления, например, при 80 К, от значений  $\rho(x=0) = 1071.1 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$  до  $\rho(x=0.01) = 192.4 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$  и  $\rho(x=0.10) = 35.9 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$ .

Дело в том, что концентрация акцепторов, которые генерируются в кристалле при введении наименьшей концентрации Lu ( $x=0.01$ ), является значительной в том смысле, что мы перепрыгиваем концентрационный диапазон примеси, при котором уровень Ферми  $\epsilon_F$  двигался бы от края зоны проводимости к середине запрещенной зоны. Это сопровождалось бы ростом значений

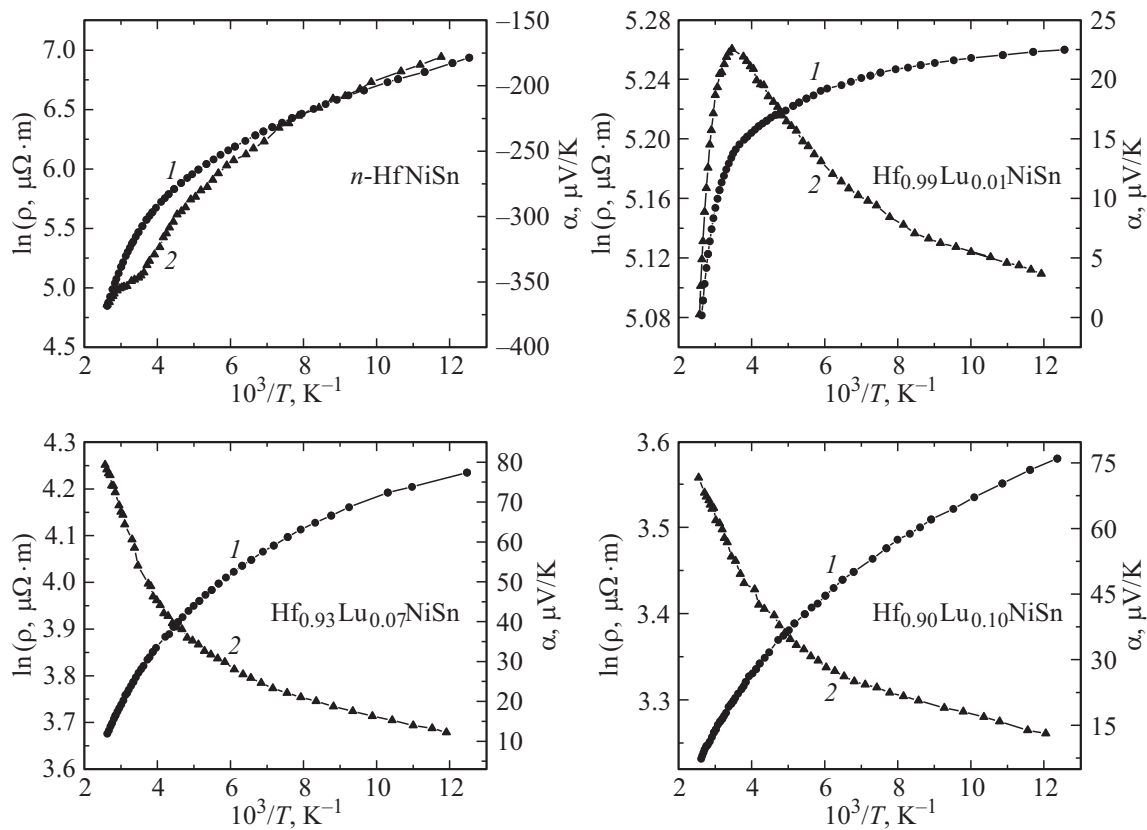


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  (1) и коэффициента термоэдс  $\alpha$  (2)  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ .

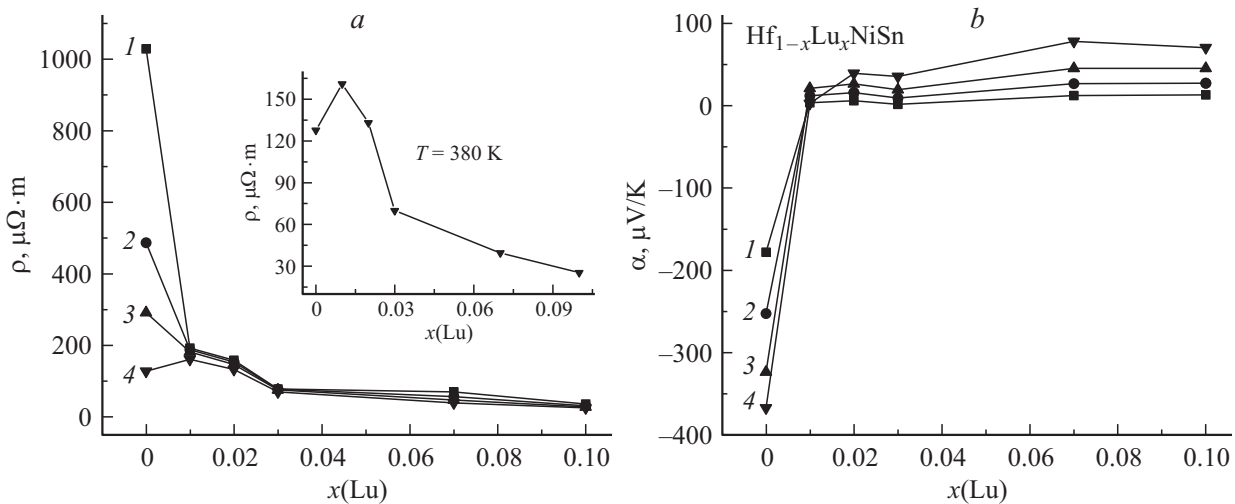


Рис. 5. Изменение значений удельного сопротивления  $\rho(x)$  (a) и коэффициента термоэдс  $\alpha(x)$  (b)  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  при температурах: 1 — 80 К, 2 — 160 К, 3 — 250 К, 4 — 380 К.

удельного сопротивления из-за уменьшения плотности состояний на уровне Ферми в полупроводнике еще электронного типа проводимости  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ . Именно по этой причине значения удельного сопротивления  $\rho(x)$  уменьшаются, указывая, что концентрация свободных дырок увеличивается при росте концентрации акцепторной примеси Lu.

Обращаем внимание на появление максимума на зависимости  $\rho(x)$  при температуре  $T = 380$  К (см. вставку на рис. 5, a). Похожую картину сдвига максимума  $\rho(x)$  в область больших концентраций примеси наблюдали в [2,3] при легировании  $n$ -HfNiSn акцепторами Rh и Co. В работах [2,3] этот эффект объяснен одновременным генерированием в кристалле как акцепторов, так и

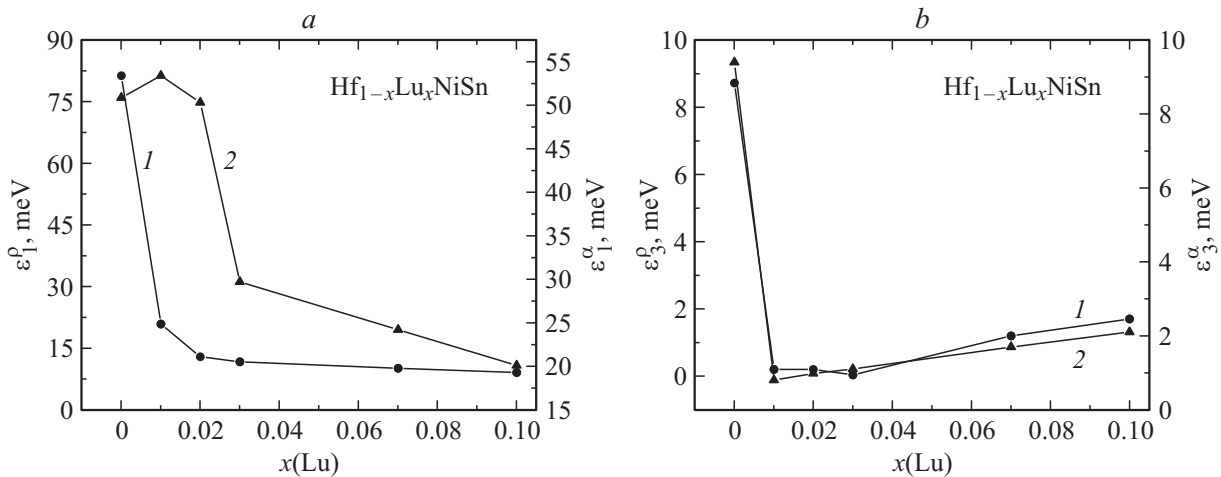


Рис. 6. Изменение значений энергии активации  $\epsilon_1^\rho(x)$  (1),  $\epsilon_1^\alpha(x)$  (а) и  $\epsilon_3^\rho(x)$  (1),  $\epsilon_3^\alpha(x)$  (2)  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ .

доноров из-за появления вакансий в позиции атомов Sn, ионизация которых происходит при более высоких температурах.

Доказательством того, что в  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ ,  $x \geq 0.01$ , уровень Ферми  $\epsilon_F$  находится ближе к уровню протекания валентной зоны, нежели к зоне проводимости, является поведение коэффициента термоэдса  $\alpha(x)$  (рис. 5, b). Так, значения коэффициента термоэдса, например, при 80 К, изменяются от значений  $\alpha(x=0) = -178.1$  мкВ/К до  $\alpha(x=0.01) = 3.7$  мкВ/К и до  $\alpha(x=0.10) = 13.2$  мкВ/К, что указывает на изменение типа основных носителей тока в  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  — от электронов при  $x=0$  до дырок при  $x \geq 0.01$ .

Также обращаем внимание на поведение коэффициента термоэдса  $\alpha(x)$  при  $T = 380$  К, значения которого изменяются следующим образом:  $\alpha(x=0) = -367.2$  мкВ/К до  $\alpha(x=0.01) = 0.2$  мкВ/К и до  $\alpha(x=0.10) = 39.4$  мкВ/К. Видно, что в  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ ,  $x = 0.1$  и  $T = 380$  К, концентрации ионизированных акцепторов и доноров являются величинами одного порядка, о чем свидетельствует практически нулевое значение коэффициента термоэдса. Это в свою очередь, также указывает на появление в кристалле  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  доноров по неизвестному пока механизму.

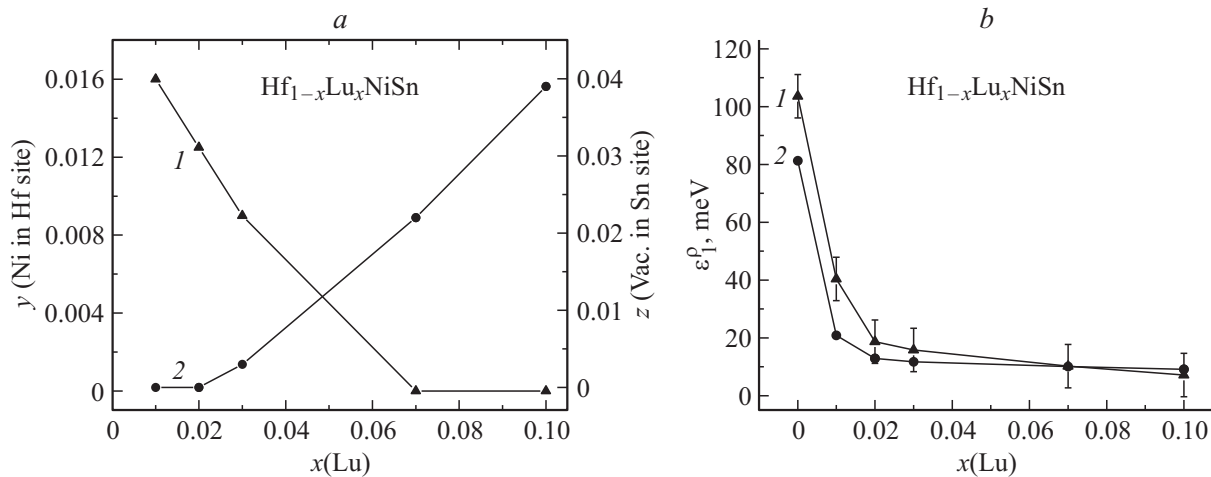
Таким образом, результаты температурных и концентрационных зависимостей удельного сопротивления  $\rho$  и коэффициента термоэдса  $\alpha$   $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  указывают на наличие в кристалле сложного механизма генерирования структурных дефектов как акцепторной, так и донорной природы. Очевидно, что такое одновременное генерирование в кристалле акцепторов и доноров должно найти свое отражение в поведении энергетических характеристик полупроводника. Действительно, на рис. 6, а видно, что легирование  $n$ - $\text{HfNiSn}$  приводит к уменьшению значений энергии активации  $\epsilon_1^\rho(x)$ . Тут важно пояснить, что значение энергии  $\epsilon_1^\rho(x)$  для  $n$ - $\text{HfNiSn}$  показывает энергетический зазор между положением уровня Ферми  $\epsilon_F$  и уровнем протекания зоны проводимости. В то же время значения энергии актива-

ции  $\epsilon_1^\rho(x)$  для наименьшей концентрации Lu и для всех последующих показывает энергетический зазор между уровнем Ферми и уровнем протекания теперь валентной зоны. То, что значение энергии активации  $\epsilon_1^\rho(x=0)$  ложится на зависимость  $\epsilon_1^\rho(x)$ , является случайным.

В характере поведения зависимости  $\epsilon_1^\rho(x)$  выявлена интересная особенность. Оказалось, что в интервале концентраций  $x = 0.01-0.10$  скорость движения уровня Ферми  $v = \Delta\epsilon_F/\Delta x$  к уровню протекания валентной зоны уменьшается при росте концентрации Lu и становится: на участке  $x = 0.01-0.02$   $v_F = 8$  мэВ/%Lu, на участке  $x = 0.02-0.03$   $v_F = 1.2$  мэВ/%Lu, на участке  $x = 0.03-0.07$   $v_F = 0.4$  мэВ/%Lu и на участке  $x = 0.07-0.10$   $v_F = 0.3$  мэВ/%Lu. В этой связи возникает логический вопрос. Поскольку мы увеличиваем в  $n$ - $\text{HfNiSn}$  концентрацию Lu по линейному закону, которая по такому же закону генерирует в кристалле структурные дефекты акцепторной природы, то, что препятствует движению уровня Ферми  $\epsilon_F$  к уровню протекания валентной зоны по такому же закону? Что является сдерживающим фактором, „тормозом“ движения?

Найти ответ на поставленные вопросы невозможно без предположения, что в  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ , кроме акцепторов, генерируются также и доноры, скорость генерирования которых увеличивается при росте числа атомов Lu. Данный вывод согласуется с таким, сделанным при анализе кинетических характеристик  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ .

С другой стороны, одновременное генерирование в кристалле с разной скоростью структурных дефектов акцепторной и донорной природы будет сопровождаться изменением степени компенсации полупроводника и, как результат, изменением амплитуды модуляции зон непрерывных энергий СЛСКП [1] по закону, который отображает соотношение в кристалле ионизированных акцепторов и доноров. На рис. 6, а показана зависимость изменения значений энергии активации  $\epsilon_1^\rho(x)$ , которые пропорциональны амплитуде модуляции зон непрерывных энергий  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  [14]. Видно, что в случае  $n$ - $\text{HfNiSn}$  амплитуда модуляции состав-



**Рис. 7.** Изменение значений энергии активации  $\epsilon_1^o(x)$ : 1 — расчет, 2 — эксперимент (a) и концентрации Ni  $y$  в позиции Hf (4a) и вакансий  $z$  в позиции Sn (4b) (b)  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ .

ляет  $\epsilon_1^o(x=0) = 50.9$  мэВ. Легирование полупроводника электронного типа проводимости наименьшей концентрацией акцепторов ( $x = 0.01$ ) приводит к увеличению степени компенсации полупроводника, на что указывает большее значение амплитуды модуляции  $\epsilon_1^o(x = 0.01) = 53.4$  мэВ. Кроме того, уже при такой концентрации примеси изменяется тип проводимости  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  — дырки становятся основными носителями тока.

Легирование полупроводника  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ ,  $x = 0.01$ , теперь дырочного типа проводимости акцепторной примесью Lu, естественно, уменьшает степень компенсации, т.е. разница числа ионизированных акцепторов и доноров увеличивается. Данный эффект проявляется уменьшением значений амплитуды модуляции  $\epsilon_1^o(x = 0.02) = 50.3$  мэВ, а на зависимости  $\epsilon_1^o(x)$  появляется экстремум. Понятно, что дальнейшее легирование полупроводника дырочного типа акцепторной примесью будет только уменьшать степень компенсации, а значения амплитуды модуляции зон непрерывных энергий также будут уменьшаться (рис. 6, a).

Поскольку концентрация акцепторов в полупроводнике  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ , где дырки являются основными носителями тока, увеличивалась по линейному закону, логично было ожидать уменьшения значений амплитуды модуляции зон непрерывных энергий по такому же закону. Однако, как следует с рис. 6, a, зависимость  $\epsilon_1^o(x)$  для концентраций  $x > 0.01$  не является линейной, а напоминает таковую для случая  $\epsilon_1^o(x)$ , что может быть обусловлено генерированием доноров по неизвестному механизму.

Характер изменения энергии активации прыжковой проводимости  $\epsilon_3^o(x)$  и энергии активации  $\epsilon_3^o(x)$   $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  (рис. 6, b) также указывает на одновременное генерирование в кристалле с различной скоростью доноров и акцепторов. Действительно, линейное увеличение числа акцепторов в полупроводнике  $p$ -типа должно было вызвать уменьшение значения

энергий активации  $\epsilon_3^o(x)$ , поскольку радиус локализации электрона должен уменьшиться [1]. Однако в эксперименте, начиная с концентрации  $x \geq 0.02$ , имеет место увеличение значений энергии активации прыжковой проводимости от значений  $\epsilon_3^o(x = 0.03) = 0.04$  мэВ до  $\epsilon_3^o(x = 0.07) = 1.2$  мэВ и до  $\epsilon_3^o(x = 0.10) = 1.7$  мэВ. Такое поведение зависимости  $\epsilon_3^o(x)$  возможно только при условии появления доноров, что увеличит радиус локализации электрона [1].

Увеличение амплитуды модуляции мелкомасштабной флуктуации (амплитуды флуктуации потенциальной энергии [1])  $\epsilon_3^o(x)$  от значений  $\epsilon_3^o(x = 0.01) = 0.8$  мэВ до  $\epsilon_3^o(x = 0.07) = 1.7$  мэВ и до  $\epsilon_3^o(x = 0.10) = 2.1$  мэВ также возможно только при условии одновременного генерирования в кристалле акцепторов и доноров.

Таким образом, результаты кинетических исследований  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  указывают на сложный механизм одновременного генерирования в кристалле структурных дефектов акцепторной и донорной природы при сильном легировании полупроводника  $n$ -HfNiSn акцепторной примесью Lu. Далее будет рассмотрен такой механизм.

## 6. Уточнение кристаллической и электронной структур $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$

Поскольку структурные исследования  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  не выявили структурных дефектов донорной природы и поскольку точность метода рентгеноструктурного анализа лежит за пределом концентраций дефектов, генерируемых в кристалле, используем методику, предложенную в [9]. Суть методики состоит в поиске такого пространственного расположения атомов в узлах элементарной ячейки (или вакансий), обеспечивающего адекватность результатов экспериментальных исследований и результатов расчета электронной структуры полупроводника.

Используя привязку к числовым значениям энергии активации  $\epsilon_1^o$  с уровня Ферми  $\epsilon_F$  на уровень протекания

валентной зоны  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ , искали степень компенсации, которая обеспечит экспериментально установленную скорость движения уровня Ферми. Расчеты DOS проведены как для различных вариантов расположения атомов в узлах элементарной ячейки, так и степени занятости кристаллографических позиций  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ .

Оказалось, что наиболее приемлемым является вариант, предусматривающий как уменьшение числа атомов Ni в позиции Hf (4a), так и появление вакансий в позиции атомов Sn (4b), а динамика изменения их концентрации показана на рис. 7, а. В этом случае формула соединения трансформируется:  $(\text{Hf}_{1-y}\text{Ni}_y)_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}_{1-z}$ , где  $y$  — концентрация атомов Ni в позиции Hf (4a),  $z$  — концентрация вакансий в позиции Sn (4b). Рассчитанная на этой основе скорость движения уровня Ферми  $\varepsilon_F$  показана на рис. 7, b (кривая 1), которая в пределах точности расчетов совпадает с экспериментальными результатами скорости движения уровня Ферми  $\varepsilon_F$  (рис. 7, b, кривая 2), полученными с температурных зависимостей удельного сопротивления (рис. 4).

## 7. Заключение

Таким образом, в результате комплексного исследования кристаллической и электронной структур, кинетических, энергетических и магнитных характеристик интерметаллического полупроводника  $n$ - $\text{HfNiSn}$ , сильно легированного акцепторной примесью Lu, установлен механизм одновременного генерирования в кристалле структурных дефектов акцепторной и донорной природы, изменяющий степень компенсации полупроводникового материала и определяющий механизмы проводимости. Полученный результат позволяет определять концентрации примеси Lu в термоэлектрическом материале  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ , обеспечивающие максимальную эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую.

Работа выполнена в рамках грантов Национальной академии наук Украины (№ 106U000594) и Министерства образования и науки Украины (№ 0112U001279).

## Список литературы

- [1] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [2] В.А. Ромака, Р. Rogl, Ю.В. Стаднык, В.В. Ромака, Е.К. Hlil, В.Я. Крайовский, А.М. Горынь. ФТП, **46** (9), 1130 (2012).
- [3] В.А. Ромака, Р. Rogl, Ю.В. Стаднык, В.В. Ромака, Е.К. Hlil, В.Я. Крайовский, А.М. Горынь. ФТП, **47** (9), 1157 (2013).
- [4] R. Ferro, A. Saccone. *Intermetallic Chemistry* (Amsterdam, Elsevier, 2008).
- [5] Ф.Г. Алиев, Н.Б. Брандт, В.В. Козырьков, В.В. Мошталков, Р.В. Сколозdra, Ю.В. Стаднык, В.К. Печарский. Письма ЖЭТФ, **45** (11), 535 (1987).
- [6] S. Ögut, K.M. Rabe. Phys. Rev. B, **51** (16), 10443 (1995).
- [7] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G.P. Meisner. Phys. Rev. B, **59** (13), 8615 (1999).
- [8] T.M. Tritt, M.A. Sabramanian. MRS Bulletin, **31** (3), 188 (2006).
- [9] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стаднык. *Интерметаллические полупроводники: свойства и применения* (Львов, Львовская политехника, 2011).
- [10] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal. Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7, **378–381**, 118 (2001).
- [11] M. Schroter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy. Phys. Rev. B, **52**, 188 (1995).
- [12] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams. *Calculated electronic properties of metals* (N.Y., Pergamon Press, 1978).
- [13] V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, V. Krayovsky. Intermetallics, **35**, 45 (2013).
- [14] 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 Т.А. Полянская

## Feature of band structure and conduction mechanisms of $n$ - $\text{HfNiSn}$ , heavily doped with Lu

V.A. Romaka<sup>\*+</sup>, P. Rogl<sup>\*</sup>, V.V. Romaka<sup>+</sup>,  
D. Kaczorowski<sup>♦</sup>, Yu.V. Stadnyk<sup>♦</sup>, R.O. Korzh<sup>+</sup>,  
V.Ya. Krayovskyy<sup>+</sup>, T.M. Kovbasyuk<sup>+</sup>

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

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

• Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien,  
A-1090 Wien, Austria

♦ Institute of Low Temperature and Structure Research Polish Academy of Sciences,  
50-950 Wrocław, Poland

**Abstract** The crystal and electronic structure, energy and kinetic properties of  $n$ - $\text{HfNiSn}$ , heavily doped with Lu acceptor impurity in the ranges:  $T = 80\text{--}400\text{ K}$ ,  $N_{\text{Lu}}^{\text{Lu}} \approx 1.9 \cdot 10^{20}\text{--}1.9 \cdot 10^{21}\text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.01\text{--}0.10$ ) and  $H \leq 10\text{ kOe}$  were investigated. The nature of the mechanism of generation of structural defects, leading to a change in the band gap and the degree of compensation of the semiconductor, the essence of which is in simultaneous reduction and the elimination of structural defects of the donor nature as a result of displacement of  $\sim 1\%$  of Ni atoms from the position of Hf (4a); generation of structural defects with acceptor nature by substitution of Ni by Lu atoms in 4c site and generation of defects with donor nature in the form of vacancies in Sn (4b) site. The results of calculation of the electronic structure of  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  are in agreement with experimental data and are discussed in the framework of the heavily doped and compensated semiconductor model by Shklovsky–Efros.