

УДК 621.315.592

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

© В.А. Ромака<sup>1,2</sup>, Р. Рогл<sup>3</sup>, В.В. Ромака<sup>2</sup>, Д. Касзоровски<sup>4</sup>, В.Я. Крайовский<sup>2</sup>, Ю.В. Стаднык<sup>5</sup>, А.М. Горынь<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Институт прикладных проблем механики и математики им. Я. Пидстрыгача Национальной академии наук Украины, 79060 Львов, Украина

<sup>2</sup> Национальный университет „Львовская политехника“, 79013 Львов, Украина

<sup>3</sup> Институт физической химии Венского университета, А-1090 Вена, Австрия

<sup>4</sup> Институт низких температур и структурных исследований Польской академии наук, 50-950 Вроцлав, Польша

<sup>5</sup> Львовский национальный университет им. И. Франко, 79005 Львов, Украина

E-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

(Получена 15 марта 2015 г. Принята к печати 10 августа 2016 г.)

Исследованы кристаллическая и электронная структуры, энергетические, кинетические и магнитные характеристики полупроводника  $n$ -HfNiSn, сильно легированного акцепторной примесью Y, в диапазонах:  $T = 80\text{--}400\text{ K}$ ,  $N_A^x \approx 1.9 \cdot 10^{20} - 5.7^{21} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.01\text{--}0.30$ ) 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 ( $4a$ ) и генерировании структурных дефектов акцепторной природы при замещении атомов Hf в позиции  $4a$  атомами Y. Результаты расчета электронной структуры  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  согласуются с экспериментальными данными. Обсуждение результатов ведется в рамках модели сильно легированного и компенсированного полупроводника Шкловского–Эфроса.

DOI: 10.21883/FTP.2017.02.44095.8129

### 1. Введение

При изучении стабильности кинетических характеристик термоэлектрического материала  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  [1], полученного путем сильного легирования [2]  $n$ -HfNiSn редкоземельным металлом Lu, проявилась невоспроизводимость характеристик при высоких температурах ( $T = 800\text{--}1100\text{ K}$ ). В свою очередь исследование структурных, энергетических, кинетических и магнитных характеристик  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  показало [3], что в кристалле в процессе легирования ожидаемо генерируются дефекты акцепторной природы при замещении атомов Hf ( $5d^26s^2$ ) атомами Lu ( $5d^16s^2$ ) (Lu владеет на один  $5d$ -электрон меньше), а также неконтролируемо генерируются вакансии в позиции атомов Sn ( $4b$ ). Вакансии, в свою очередь, выступают центрами локализации неконтролируемых дефектов, а высокие температуры делают их мобильными, приводя к изменению плотности электронных состояний и невоспроизводимости характеристик. Как гипотезу в [1] генерирование вакансий связали с деформацией структуры  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  из-за разницы атомных радиусов Hf ( $r_{\text{Hf}} = 0.158\text{ нм}$ ) и Lu ( $r_{\text{Lu}} = 0.173\text{ нм}$ ).

С другой стороны, при исследовании термоэлектрического материала  $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  [4], полученного путем сильного легирования атомами Y полупроводника  $n$ -ZrNiSn, родственного  $n$ -HfNiSn, не выявлен

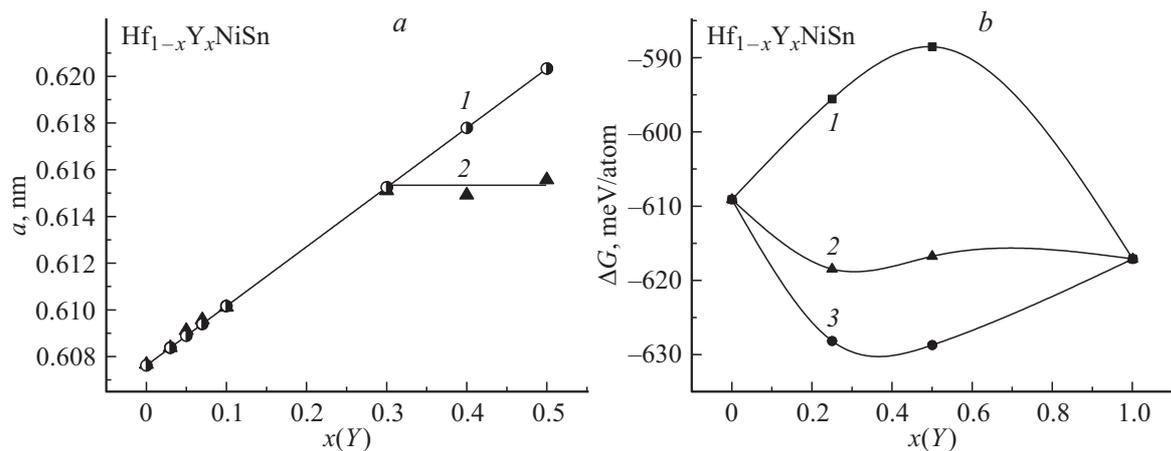
механизм генерирования вакансий. И это при том, что разница атомных радиусов Zr ( $r_{\text{Zr}} = 0.1602\text{ нм}$ ) и Y ( $r_{\text{Y}} = 0.180\text{ нм}$ ) больше, чем в случае атомов Hf и Lu, вызывая более сильную деформацию структуры  $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ . Таким образом, вопрос о причине генерирования вакансий в  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  открыт.

Исходя из логики и результатов [4], по аналогии с  $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ , возникла идея получить новый полупроводниковый термоэлектрический материал со стабильными характеристиками путем легирования  $n$ -HfNiSn атомами Y. Предполагалось, что в  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  будут генерироваться только дефекты акцепторной природы при замещении Hf на Y ( $4d^15s^2$ ), обеспечив воспроизводимость характеристик при высоких температурах.

Целью представленной работы является изучение механизмов проводимости  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ , что позволит прогнозировать поведение и воспроизводимость кинетических характеристик, а также исследовать условия получения материала с высокой эффективностью преобразования тепловой энергии в электрическую [5].

### 2. Методики исследований

Исследовалась кристаллическая структура, рассчитана плотность электронных состояний (DOS), измерены кинетические, энергетические и магнитные характеристики  $n$ -HfNiSn, сильно легированного примесью Y.



**Рис. 1.** Изменение значений периода кристаллической решетки  $a(x)$  (a) и свободной энергии  $\Delta G$  (b)  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  при разных температурах отжига образцов, К: 1 — 0, 2 — 673, 3 — 1073.

Образцы синтезированы в лаборатории Института физической химии Венского университета. Методом рентгеноструктурного анализа с использованием программы Fullprof [6] получены значения периодов кристаллической решетки  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ . Использовался массив данных, полученный методом порошка (дифрактометр Guinier-Huber image plate system,  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение;  $8 \leq 2\theta \leq 100^\circ$ ). Исследования фазового и химического составов полированных образцов проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа при помощи электронного микронзондового анализа на основе рентгеновской спектроскопии энергетической дисперсии (Carl Zeiss DSM 962 и Zeiss Supra 55VP, пакет программ INCA (Oxford Instruments)). Стандартные отклонения не превышали 1 ат%. Расчеты электронной структуры проводились методом Корринги–Кона–Ростокера (KKR) в приближении когерентного потенциала (CPA) и локальной плотности (LDA) [7]. 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 [8]. Ширина энергетического окна, охватываемая контуром, составляла 16 эВ. Число значений энергии для расчетов DOS становило 1000. Точность расчета положения уровня Ферми  $\varepsilon_F$  равна  $\pm 8$  мэВ. Измерялись температурные и концентрационные зависимости удельного сопротивления ( $\rho$ ), коэффициента термоэдс ( $\alpha$ ) относительно меди и магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) методом Фарадея образцов  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  в диапазонах температур  $T = 80\text{--}400$  К, концентрации иттрия  $N_A^Y \approx 1.9 \cdot 10^{20}\text{--}5.7^{21} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.01\text{--}0.30$ ) и индукции магнитного поля  $H \leq 10$  кГс.

### 3. Исследование кристаллической структуры $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$

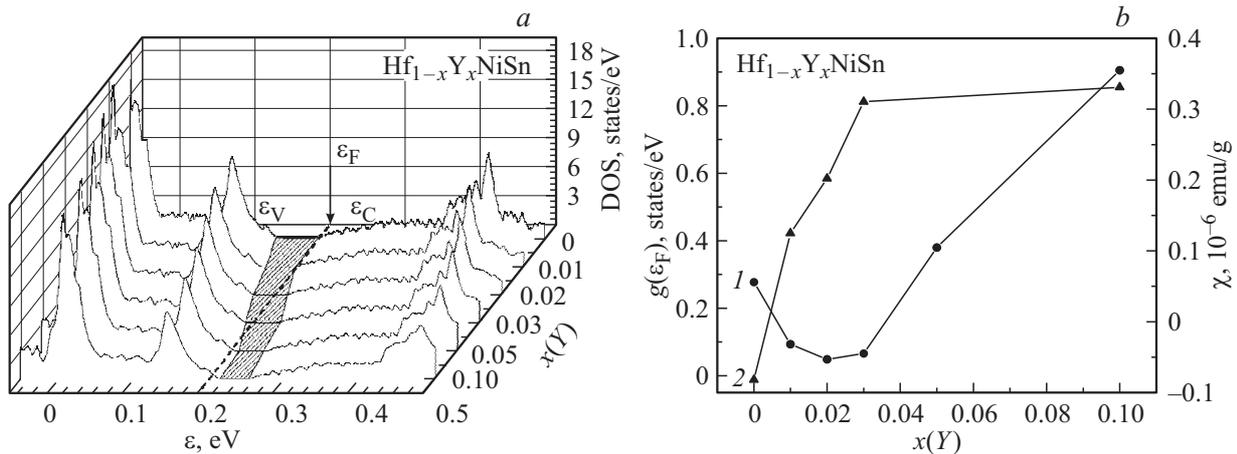
Микронзондовый анализ качественного и количественного элементного состава поверхности образцов

$\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  установил их соответствие исходным составам шихты, что является одним из доказательств прогнозируемого замещения атомов Hf на Y. Рентгеновские фазовый и структурный анализы показали, что дифрактограммы образцов  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  до состава  $x = 0.30$  включительно индексируются в структурном типе MgAgAs [9] и не содержат следов других фаз.

Замещение атомов меньшего размера Hf ббльшими атомами Y приводит к росту значений периода элементарной ячейки  $a(x)$   $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  (рис. 1, a). Тот факт, что экспериментальные значения  $a(x)$  в интервале концентраций  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ ,  $x = 0\text{--}0.30$ , совпадают с расчетными для случая замещения атомов Hf на Y, а также отклонение значений  $a(x)$  от линейной зависимости при  $x > 0.30$  фиксирует границу существования твердого раствора. При  $x > 0.30$  образцы  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  содержат несколько фаз.

Полученный экспериментальный результат ограниченной растворимости Y в матрице полупроводника  $n\text{-HfNiSn}$  согласуется с результатами термодинамических расчетов, где энтропийный фактор является основным [10], определяя стабильность и границу растворимости полупроводникового твердого раствора  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ . На рис. 1, b показан характер изменения свободной энергии  $\Delta G$   $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  при разных температурах. Видно, что при условии отжига образцов при 1073 К растворимость атомов Y не должна быть меньше значений  $x \approx 0.30$  (мин на зависимости  $\Delta G(x)$ ).

Структурные исследования также подтвердили вывод [10] о неупорядоченности кристаллической структуры  $\text{HfNiSn}$ , суть которой в частичном, до  $\sim 1\%$ , занятии атомами Ni ( $3d^8 4s^2$ ) позиции  $4a$  атомов Hf, что генерирует структурные дефекты донорной природы („априорное“ легирование [11]). Уточнение структуры  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  методом порошка с одновременным уточнением изотропных параметров атомного замещения и занятости позиции Hf ( $4a$ ) показало, что наименьшее значение коэффициента несоответствия модели структуры и массива брэгговских отражений ( $R_{\text{Br}} = 2.4\%$ )



**Рис. 2.** Расчет плотности электронных состояний DOS (a) и изменение значений плотности электронных состояний на уровне Ферми  $g(\epsilon_F)$  (кривая 1) и магнитной восприимчивости  $\chi$  (кривая 2)  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ .

получено для модели, у которой для  $x \geq 0.01$  позиция Hf(Y) занята на 100%. Другими словами, введение в HfNiSn атомов Y упорядочивает структуру („залечивает“ структурные дефекты) путем вытеснения атомов Ni с позиции Hf (4a). В свою очередь, упорядочение кристаллической структуры  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  и отсутствие вакансий в позиции Sn создает предпосылки стабильности характеристик полупроводника.

Упорядочение структуры  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  изменяет также соотношение числа доноров и акцепторов. Так, если в HfNiSn присутствуют доноры как результат вытеснения до  $\sim 1\%$  атомов Hf атомами Ni, то процесс упорядочения структуры при легировании Y сопровождается уменьшением их числа. С другой стороны, поскольку Y владеет на один  $5d$ -электрон меньше, чем Hf, то в  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  будут генерироваться структурные дефекты акцепторной природы.

Таким образом, исследования  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  выявили два механизма структурных изменений: уменьшение и ликвидация дефектов донорной природы при вытеснении  $\sim 1\%$  атомов Ni с позиции Hf (4a) и генерирование дефектов акцепторной природы в этой же позиции при замещении атомов Hf атомами Y. Это приведет к 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 $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$

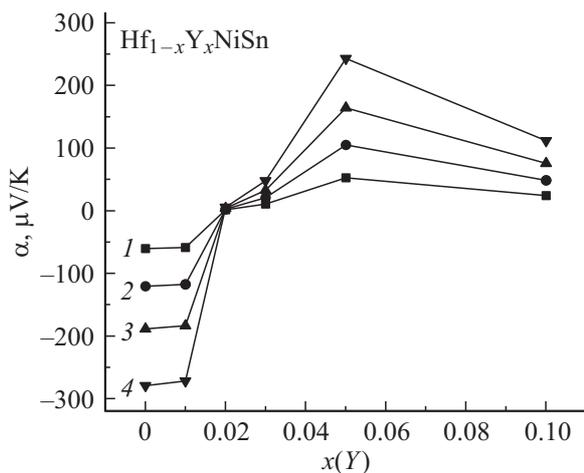
Для прогнозирования поведения уровня Ферми  $\epsilon_F$ , ширины запрещенной зоны  $\epsilon_g$ , кинетических характеристик  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ ,  $0 \leq x \leq 0.10$ , проведен расчет плотности электронных состояний (DOS) (рис. 2, a). Принимая во внимание результаты структурных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

ного варианта структуры, а для  $n$ -HfNiSn — с учетом разупорядочения [10].

В  $n$ -HfNiSn уровень Ферми  $\epsilon_F$  находится на расстоянии  $\sim 81.3$  мэВ от уровня протекания зоны проводимости [11]. Легирование полупроводника акцепторной примесью Y приводит к увеличению степени компенсации и дрейфа 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 ( $x \approx 0.025$ ) и дальнейшее движение к уровню протекания валентной зоны приведет к изменению типа проводимости, а дырки станут основными носителями тока. В таком случае дальнейшее легирование  $p$ - $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  акцепторной примесью Y уменьшит степень компенсации. Кроме дрейфа уровня Ферми уменьшается ширина запрещенной зоны  $\epsilon_g$  от значений  $\epsilon_g(x = 0) = 514.3$  мэВ и  $\epsilon_g(x = 0.05) = 460.4$  мэВ до  $\epsilon_g(x = 0.10) = 426.3$  мэВ.

Прогнозируемое поведение уровня Ферми  $\epsilon_F$  в  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  сопровождается интересными процессами изменения плотности состояний на уровне Ферми  $g(\epsilon_F)$  (рис. 2, b, кривая 1). Так, легирование  $n$ -HfNiSn акцепторной примесью Y ожидаемо приводит к уменьшению значений  $g(\epsilon_F)$ , а минимум на зависимости  $g(\epsilon_F)$  при  $x \approx 0.025$  соответствует пересечению  $\epsilon_F$  середины запрещенной зоны. При больших концентрациях примеси, когда уровень Ферми  $\epsilon_F$  приближается к уровню протекания валентной зоны, значения  $g(\epsilon_F)$  увеличиваются.

Результаты расчета плотности состояний на уровне Ферми  $g(\epsilon_F)$  согласуются с результатами измерений магнитной восприимчивости  $\chi$   $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  (рис. 2, b, кривая 2). Образцы  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ ,  $x \geq 0.01$ , парамагнетики Паули, у которых магнитная восприимчивость определяется электронным газом, а ее значения пропорциональны  $g(\epsilon_F)$ . Как видно на рис. 2, b, зависимость  $\chi(x)$  при  $x > 0.03$  изменяет наклон, что, как показывают расчеты электронной структуры, связано с изменением плотности состояний на уровне Ферми  $g(\epsilon_F)$  при пересечении  $\epsilon_F$  середины запрещенной зоны.



**Рис. 3.** Изменение значений коэффициента термоэдса  $\alpha$  (расчет)  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  при температурах, К: 1 — 80, 2 — 160, 3 — 250, 4 — 380.

Напомним, что  $n\text{-HfNiSn}$  не является парамагнетиком Паули, а слабым диамагнетиком, на что указывают отрицательные значения магнитной восприимчивости:  $\chi(x=0) = -0.082 \text{ см}^3/\text{г}$  [11]. Из-за этого рост значений  $\chi(x)$  на участке концентраций  $x = 0-0.01$  мы не вправе ассоциировать с увеличением плотности состояний на уровне Ферми.

Расчитав электронную структуру  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ , был получен механизм прогнозирования кинетических характеристик полупроводника. На рис. 3 как пример показаны рассчитанные значения коэффициента термоэдса  $\alpha(x)$   $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  при разных температурах. Изменяя концентрацию примеси Y, можем прогнозировать в  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  как высокие положительные, так и отрицательные значения коэффициента термоэдса, а также высокие значения электропроводности, что является условием получения высоких значений термоэлектрической добротности [5]. Кроме того, результаты расчета DOS  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  подтверждают акцепторную природу структурных дефектов, генерированных в кристалле при замещении атомов Hf на Y. Представленные далее результаты экспериментальных исследований кинетических свойств  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  покажут степень соответствия результатов расчета реальным процессам в кристаллах.

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

Температурные зависимости (рис. 4) удельного сопротивления  $\ln\rho(1/T)$  и коэффициента термоэдса  $\alpha(1/T)$  для  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ ,  $x = 0-0.30$ , являются типичными для сильно легированных и компенсированных полупроводников (СЛСКП) [2] и изменяются в соответствии с результатами расчета DOS. В образцах  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ ,

$x = 0-0.10$ , на зависимостях  $\ln\rho(1/T)$  присутствуют высокотемпературные активационные участки, указывая на расположение уровня Ферми  $\epsilon_F$  в запрещенной зоне, из которого происходит активирование носителей тока на уровни протекания зон непрерывных энергий. Значения коэффициента термоэдса в  $n\text{-HfNiSn}$  отрицательные, что связано с „априорным“ легированием донорами ( $\sim 1\%$  атомов Ni в позиции атомов Hf).

Характер изменения коэффициента термоэдса  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ ,  $x = 0.01$ , в диапазоне  $T = 80-200$  К носит сложный характер. Так, значения коэффициента термоэдса изменяются от значений  $\alpha_{80\text{К}} = -0.25$  мкВ/К до  $\alpha_{160\text{К}} = 3.41$  мкВ/К и до  $\alpha_{250\text{К}} = 6.29$  мкВ/К. Отрицательные значения коэффициента термоэдса при 80 К свидетельствуют, что концентрация генерируемых и ионизированных акцепторов уступает концентрации ионизированных доноров („априорное“ легирование). В то же время положительные значения коэффициента термоэдса уже при  $T \geq 85$  К свидетельствуют, что незначительное повышение температуры изменяет соотношение ионизированных доноров и акцепторов, изменяя положение уровня Ферми. Можем заключить, что в  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ ,  $x = 0.01$ , уровень Ферми  $\epsilon_F$  расположен вблизи середины запрещенной зоны.

Для случаев  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ ,  $x = 0.02-0.10$ , положительные значения коэффициента термоэдса свидетельствуют, что концентрация генерируемых акцепторов превышает концентрацию доноров, а уровень Ферми располагается вблизи уровня протекания валентной зоны. Высокотемпературный активационный участок на зависимостях  $\ln\rho(1/T)$  отражает термический заброс дырок с уровня Ферми  $\epsilon_F$  на уровень протекания валентной зоны, увеличивая концентрацию свободных дырок. В то же время металлический ход зависимости  $\ln\rho(1/T)$  и положительные значения коэффициента термоэдса для  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ ,  $x = 0.30$ , указывают на пересечение уровня Ферми и протекания валентной зоны, что прогнозировалось расчетами: реализовался переход проводимости диэлектрик–металл (переход Андерсона) [2].

На первый взгляд, поведение зависимости  $\rho(x)$  на участке концентраций  $x = 0-0.10$  (рис. 5, а) содержит противоречие. Так, введение в  $n\text{-HfNiSn}$  наименьшей концентрации акцепторной примеси Y приводит к резкому уменьшению значений удельного сопротивления, например при 80 К, от значений  $\rho(x=0) = 1029.09$  мкОм·м до  $\rho(x=0.01) = 116.85$  мкОм·м. Более логичным был бы стремительный рост значений  $\rho(x)$  из-за вымораживания свободных электронов на примесный акцепторный уровень. Оказалось, что концентрации акцепторов  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ ,  $x = 0.01$ , достаточно, чтобы перепрыгнуть диапазон, когда уровень Ферми  $\epsilon_F$  двигался бы от уровня протекания зоны проводимости к середине запрещенной зоны. Это привело бы к увеличению значений удельного сопротивления из-за уменьшения плотности состояний на уровне Ферми  $g(\epsilon_F)$  в полупроводнике  $n$ -типа при легировании акцепторами. Другими словами, в  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ ,

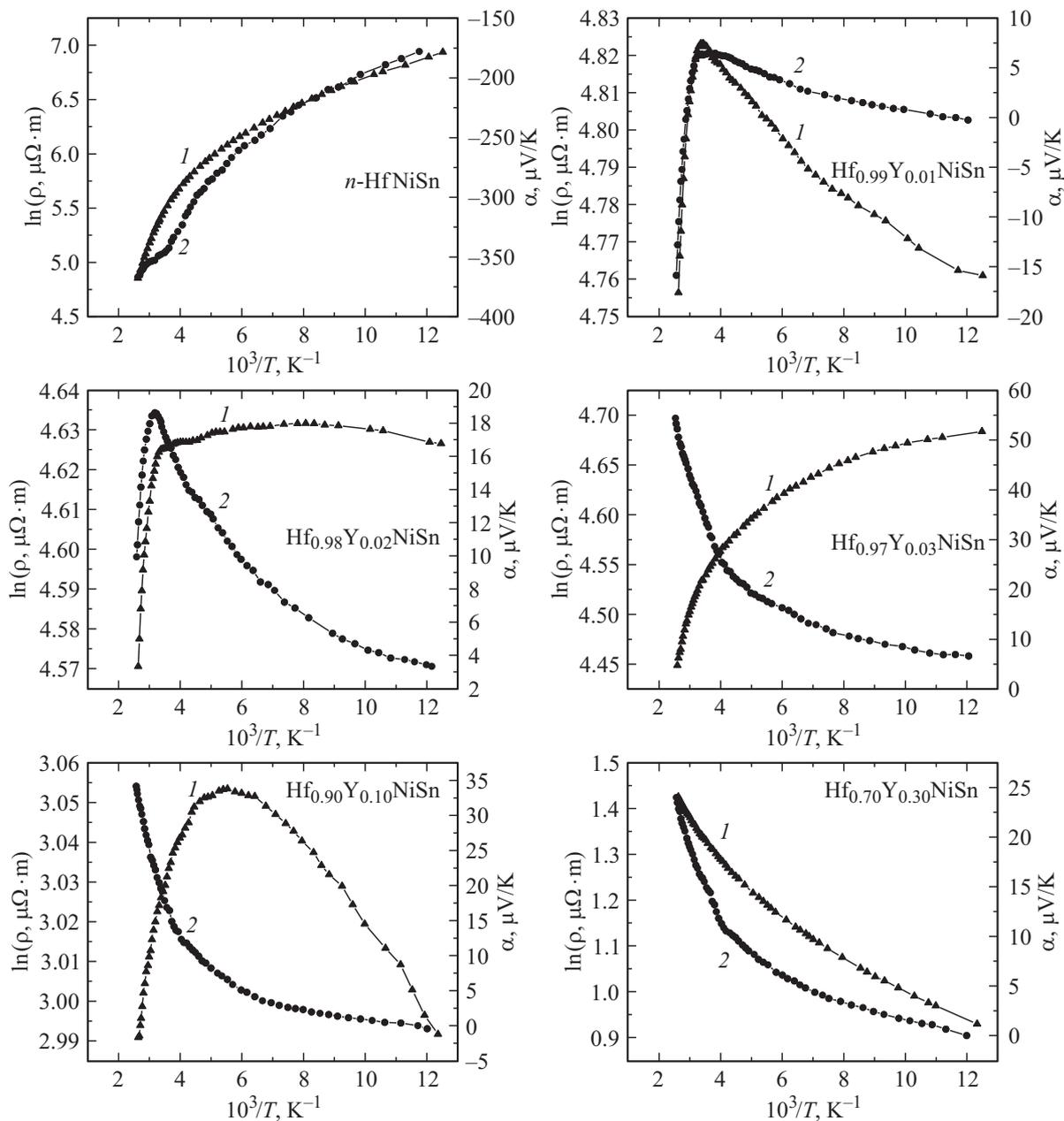


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления  $\ln\rho(1/T)$  (1) и коэффициента термоэдс  $\alpha(1/T)$  (2)  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ .

$x = 0.01$ , акцепторов достаточно, чтобы изменить тип проводимости.

В данном контексте интересно проследить за характером изменения энергетических характеристик  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  (рис. 6), рассчитанных на основе зависимостей  $\ln\rho(1/T)$  и  $\alpha(1/T)$  (рис. 4). Так, из активационных участков  $\ln\rho(1/T)$  вычислены значения энергии активации с уровня Ферми  $\varepsilon_F$  на уровни протекания зон непрерывных энергий  $\varepsilon_1^o$ , а из зависимостей  $\alpha(1/T)$  — значения энергий активации  $\varepsilon_1^a$ , пропорциональные амплитуде модуляции зон непрерывных энергий СЛСКП [2,11].

Как видно на рис. 6, легирование  $n\text{-HfNiSn}$  акцепторной примесью Y приводит к уменьшению значений

энергии активации  $\varepsilon_1^o(x)$ . Важно уяснить, что значение  $\varepsilon_1^o(x)$  для  $n\text{-HfNiSn}$  отражает энергетический зазор между положением уровня Ферми  $\varepsilon_F$  и уровнем протекания зоны проводимости. В то же время значение энергии активации  $\varepsilon_1^a(x)$  для наименьшей концентрации примеси Y и до  $x = 0.10$  включительно отражает энергетический зазор между уровнем Ферми и уровнем протекания валентной зоны.

Практически линейный характер изменения  $\varepsilon_1^o(x)$  на участке  $x = 0.01-0.10$  выглядит логичным, поскольку концентрация примеси в кристалле увеличивается по такому же закону, что позволяет оценить скорость движения уровня Ферми к уровню протекания валентной зоны:  $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 0.9 \text{ мэВ}/\% \text{ Y}$ .

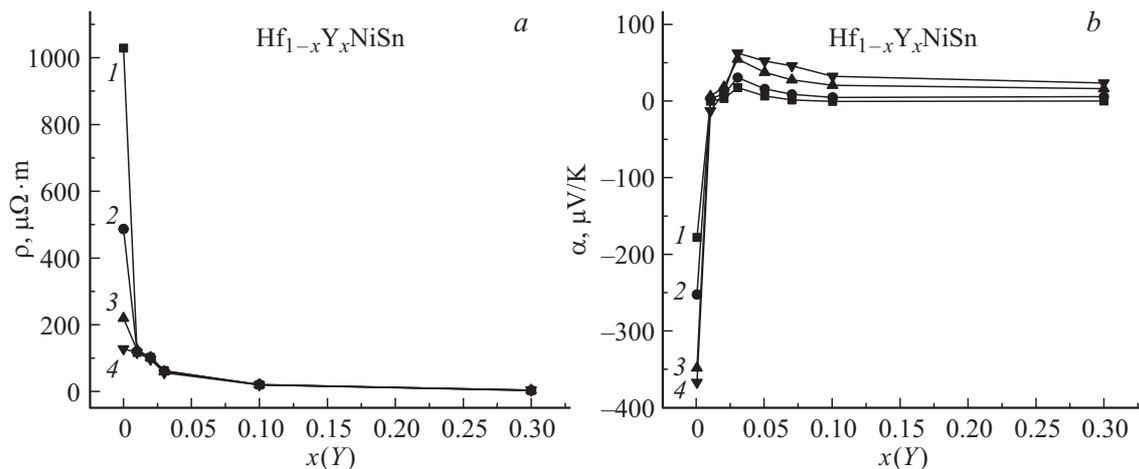


Рис. 5. Изменение значений удельного сопротивления  $\rho(x)$  (a) и коэффициента термоэдс  $\alpha(x)$  (b)  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  при температурах, К: 1 — 80, 2 — 160, 3 — 300, 4 — 380.

С другой стороны, одновременное генерирование в  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  структурных дефектов акцепторной и уменьшение донорной природы (до  $x = 0.01$ ) будет сопровождаться изменением степени компенсации полупроводника и, как результат, изменением амплитуды модуляции зон непрерывных энергий СЛСКП [2] по закону, который отображает соотношение в кристалле ионизированных акцепторов и доноров. На рис. 6 показана зависимость изменения значений энергии активации  $\varepsilon_1^\alpha(x)$ , которые пропорциональны амплитуде модуляции зон непрерывных энергий  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  [11]. Видно, что в случае  $n\text{-HfNiSn}$  амплитуда модуляции составляет  $\varepsilon_1^\alpha(x = 0) = 50.9$  мэВ. Легирование полупроводника электронного типа проводимости наименьшей концентрацией акцепторов ( $x = 0.01$ ) практически не изменяет степень компенсации полупроводника, на что указывают близкие значения амплитуды модуляции  $\varepsilon_1^\alpha(x = 0.01) = 50.6$  мэВ. Полученный результат был бы противоречивым, если бы не произошла перекомпенсация  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  — дырки станут основными носителя-

ми тока. Близость значений  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  для  $x = 0$  и  $x = 0.01$  носит случайный характер.

Легирование  $p\text{-Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ ,  $x = 0.01$ , акцепторной примесью Y уменьшает степень компенсации, т.е. разница числа ионизированных акцепторов и доноров увеличивается. Данный эффект проявляется в уменьшении значений амплитуды модуляции  $\varepsilon_1^\alpha(x = 0.02) = 25.4$  мэВ. Понятно, что дальнейшее легирование полупроводника  $p$ -типа акцепторами будет только уменьшать степень компенсации, на что указывает уменьшение значений амплитуды модуляции зон непрерывных энергий (рис. 6).

## 6. 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 Y, установлен механизм генерирования только структурных дефектов акцепторной природы, что изменяет степень компенсации и определяет механизмы проводимости. Полученный полупроводниковый материал  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  отличается упорядоченной кристаллической структурой (как в случае  $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  [4]), что является предпосылкой стабильности и воспроизводимости его характеристик.

## Список литературы

- [1] В.А.Ромака, Р. Rogl, Ю.В. Стаднык, Л.П. Ромака, Р.О. Корж, D. Kaczorowski, В.Я. Крайовский, О.И. Лох. Термоэлектрика, **2**, 42 (2014).
- [2] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [3] В.А. Ромака, Р. Rogl, В.В. Ромака, D. Kaczorowski, Ю.В. Стаднык, Р.О. Корж, В.Я. Крайовский, Т.М. Ковбасюк. ФТП, **49** (3), 299 (2015).

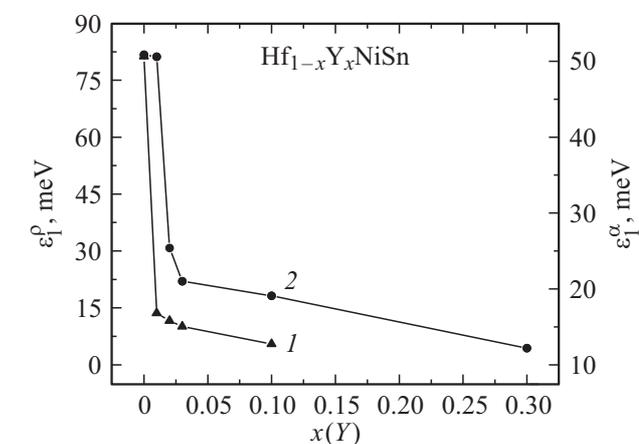


Рис. 6. Изменение значений энергий активации  $\varepsilon_1^p(x)$  (1) и  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  (2)  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ .

- [4] В.В. Ромака, Е.К. Ніл, О.В. Бовгира, Л.П. Ромака, В.М. Давидов, Р.В. Крайовський. Укр. физ. журн., **54** (11), 1120 (2009).
- [5] Л.И. Анатычук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства* (Киев, Наук. думка, 1979).
- [6] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal. Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7, **378–381**, 118 (2001).
- [7] M. Schroter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy. Phys. Rev. B, **52**, 188 (1995).
- [8] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams. *Calculated electronic properties of metals* (N.Y., Pergamon Press, 1978).
- [9] R. Ferro, A. Saccone. *Intermetallic Chemistry* (Amsterdam, Elsevier, 2008).
- [10] V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, V. Krayovsky. Intermetallics, **35**, 45 (2013).
- [11] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стаднык. *Интерметаллические полупроводники: свойства и применения* (Львов, Львовская политехника, 2011).

Редактор Г.А. Оганесян

## Feature of band structure and conduction mechanisms of $n$ -HfNiSn, heavily doped with Y

V.A. Romaka<sup>1,2</sup>, P. Rogl<sup>3</sup>, V.V. Romaka<sup>2</sup>,  
D. Kaczorowski<sup>4</sup>, V.Ya. Krayovskyy<sup>2</sup>,  
Yu.V. Stadnyk<sup>5</sup>, A.M. Horyn<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Pidstryhach Institute for Applied Problems  
of Mechanics and Mathematics  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
79060 Lviv, Ukraine

<sup>2</sup> National University „Lvivska Politechnika“,  
79013 Lviv, Ukraine

<sup>3</sup> Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien,  
A-1090 Wien, Austria

<sup>4</sup> Institute of Low Temperature and Structure  
Research Polish Academy of Sciences,  
50-950 Wrocław, Poland

<sup>5</sup> Ivan Franko Lviv National University,  
79005 Lviv, Ukraine

**Abstract** The crystal and electronic structure, energy and kinetic properties of  $n$ -HfNiSn, heavily doped with Y acceptor impurity in the ranges:  $T = 80\text{--}400\text{ K}$ ,  $N_A^Y \approx 1.9 \cdot 10^{20}\text{--}5.7^{21}\text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.01\text{--}0.10$ ) 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 Hf by Y atoms in ( $4a$ ) site. The results of calculation of the electronic structure of  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  are in agreement with experimental data and are discussed in the framework of the heavily doped and compensated semiconductor model by Shklovsky–Efros.