

Особенности проводимости сильно легированного акцепторной примесью In интерметаллического полупроводника n -ZrNiSn

© В.А. Ромака^{†*}, Ю.В. Стадник^{*}, В.В. Ромака^{*}, D. Fruchart[‡],
Ю.К. Гореленко^{*}, В.Ф. Чекурин⁺, А.М. Горынь^{*}

⁺ Институт прикладных проблем механики и математики им. Я. Пидстрыгача Национальной академии наук Украины, 79060 Львов, Украина

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

^{*} Львовский Национальный университет им. И. Франко, 79005 Львов, Украина

[‡] Лаборатория кристаллографии Национального центра научных исследований, 38042 Гренобль, Франция

(Получена 22 ноября 2006 г. Принята к печати 15 декабря 2006 г.)

Исследованы температурные и концентрационные зависимости удельного сопротивления и коэффициента термоэдс сильно легированного и сильно компенсированного полупроводникового твердого раствора $ZrNiSn_{1-x}In_x$ в диапазоне температур $T = 80-380$ К и диапазоне концентраций $x = 0.005-0.15$. Высказано предположение, что полупроводник $ZrNiSn$, сильно легированный акцепторной примесью In, является аморфным полупроводником. Экспериментально установлена пропорциональная зависимость между параметрами флуктуации зон непрерывных энергий, глубиной флуктуации и глубиной потенциальной ямы мелкомасштабной флуктуации. Впервые экспериментально подтвержден вывод Б.И. Шкловского и А.Л. Эфроса [ЖЭТФ, 62, 1156 (1972)] о том, что в сильно легированном и полностью компенсированном полупроводнике максимальная амплитуда флуктуации зон непрерывных энергий равна половине ширины запрещенной зоны полупроводника, а уровень Ферми располагается посередине запрещенной зоны.

PACS. 71.20.Nr, 72.20.Pa

1. Введение

В работе приводятся результаты экспериментального исследования влияния сильного легирования акцепторной примесью In на проводимость и термоэдс интерметаллического полупроводника n -ZrNiSn. Работа является логическим продолжением исследований влияния сильного легирования (концентрации акцепторов N_A , доноров N_D составляют $10^{19}-10^{21}$ см⁻³) интерметаллических полупроводников структурного типа MgAgAs на их электрокинетические, магнитные, термоэлектрические, резонансные и структурные свойства, позволивших установить для данного класса полупроводников доминирующие механизмы проводимости в широких температурном и концентрационном диапазонах [1–9].

Развитая в [10] теория сильно легированного и полностью компенсированного полупроводника в качестве модели аморфного полупроводника предполагает, что максимальная амплитуда флуктуаций (модуляции) зон непрерывных энергий равна половине ширины запрещенной зоны полупроводника ($E_g/2$), а уровень Ферми (E_F) при этом располагается посередине запрещенной зоны. Приведенные далее экспериментальные результаты, во-первых, доказывают, что твердый раствор $ZrNiSn_{1-x}In_x$ является аморфным полупроводником, во-вторых, дают основание авторам предполагать, что величина энергии активации ε_1^α в сильно легированном и компенсированном полупроводнике, определенная из

температурных зависимостей коэффициента термоэдс, соизмерима с усредненной амплитудой флуктуаций зон непрерывных энергий, а ее определение позволяет оценить амплитуду флуктуаций; в-третьих, экспериментально установлена пропорциональность между параметрами флуктуации зон непрерывных энергий, глубиной флуктуаций и глубиной потенциальной ямы мелкомасштабной флуктуации и, в-четвертых, экспериментально подтверждены теоретические выводы Б.И. Шкловского и А.Л. Эфроса относительно энергетических особенностей полностью компенсированного полупроводника [10].

Сделаем два замечания, на которые будем ссылаться в процессе обсуждения полученных экспериментальных результатов. С одной стороны, технология получения интерметаллических полупроводников во всех известных нам научных центрах состоит в сплавлении шихты исходных компонентов с последующим неконтролируемым охлаждением расплава; при этом частично реализуется один из способов получения аморфных твердых тел [11], приводящий к структурному разупорядочению, локальным деформациям и, как результат, к флуктуациям зон непрерывных энергий. С другой стороны, в сильно легированном полупроводнике энергетическая схема будет иметь подобный характер вследствие флуктуаций значительных концентраций заряженной примеси [12]. Более того, в [10] предложено рассматривать энергетическую модель полностью компенсированного кристаллического полупроводника как модель аморфного полупроводника.

[†] E-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

Флуктуации зон непрерывных энергий в аморфных полупроводниках проявляются, в частности, таким образом, что величины энергий активации, определенные из температурных зависимостей сопротивления (ε_1^p) и коэффициента термоэдс (ε_1^a) для одних и тех же температурных участков, существенно различаются [11]. В традиционных слабо легированных полупроводниках, в которых отсутствуют флуктуации зон, величина энергетического барьера является инвариантной относительно способов его определения.

В [9] нами показано, что наблюдаемый переход проводимости диэлектрик–металл в интерметаллическом полупроводнике $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ является переходом Андерсона. В свою очередь в случае корреляции металлического электронного газа при переходе Андерсона может возникнуть псевдощель, что приведет к смене знака коэффициента термоэдс α (если образец компенсирован), а с неметаллической стороны перехода кристаллическое вещество будет антиферромагнетиком [11]. Три экспериментально наблюдаемых в [9] результата — смена знака $\alpha(x)$ при переходе проводимости диэлектрик–металл, магнитное упорядочение полупроводника TiCoSb и существенная разница значений энергий активации ε_1^p и ε_1^a могут свидетельствовать, что интерметаллический полупроводник $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ является аморфным полупроводником.

В данном контексте мы акцентируем внимание на слове „аморфный“, поскольку исследуемые интерметаллические полупроводники ZrNiSn и TiCoSb кристаллизуются в одном структурном типе (MgAgAs), одинаковыми также являются условия получения указанных полупроводников. Все это дает основание ожидать проявления свойств в случае $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{In}_x$, характерных для аморфных полупроводников.

Суть второго замечания состоит в том, что по не известным пока причинам интерметаллические соединения TiNiSn , ZrNiSn и HfNiSn являются сильно легированными и сильно компенсированными полупроводниками электронного типа проводимости при температурах $T \geq 1.7$ К, независимо от условий синтеза образцов (условий сплавления и режимов последующего гомогенизирующего отжига), тогда как TiCoSb — сильно легированный и сильно компенсированный полупроводник дырочного типа проводимости при $T \leq 95$ К, который, однако, чувствителен к условиям синтеза и легко становится полупроводником электронного типа проводимости. Другими словами, в основе электронного типа проводимости ZrNiSn (либо дырочного TiCoSb) лежит наличие донорных (акцепторных) дефектов неизвестного происхождения, обусловленных, по нашему мнению, технологическими особенностями получения сплавов.

Исследовались температурные зависимости удельного сопротивления (ρ), коэффициента термоэдс (α), а также структурные характеристики интерметаллического полупроводника ZrNiSn при легировании акцепторной примесью путем замещения атомов Sn ($4d^{10}5s^25p^2$) атомами In ($4d^{10}5s^25p^1$) с образованием твердого раствора

замещения $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{In}_x$. При этом концентрация акцепторов изменялась от $N_A = 9.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.005$) до $N_A \approx 3.0 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.15$). Отметим, что сильное легирование полупроводника позволяет наблюдать особенности его кинетических и термоэлектрических характеристик при довольно высоких температурах [12].

Методики получения образцов, режимы гомогенизирующего отжига, структурные исследования, измерения удельного сопротивления, коэффициента термоэдс по отношению к меди в области температур 80–380 К приведены в [1].

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Рентгеновские фазовые, структурные и микронные исследования подтвердили, что все образцы $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{In}_x$ являются однофазными (структурный тип MgAgAs , пространственная группа $F\bar{4}3m$: 4Ni в 4 (c) ($1/4, 1/4, 1/4$); 4Sn в 4 (a) (0,0,0); 4Zr в 4 (b) ($1/2, 1/2, 1/2$)). Отсутствие на всех рентгеновских дифрактограммах $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{In}_x$ брэгговских отражений, которые можно было бы идентифицировать с неконтролируемыми примесями, является основанием предположить, что атомы In замещают в кристаллической решетке атомы Sn.

Более детальный анализ динамики изменения периодов решетки сплавов $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{In}_x$, полученных при помощи рентгеновского дифрактометра Siemens D5000, пакета программного обеспечения CSD [13], позволил выявить на первый взгляд необычный факт: замещение атомами In атомов основной решетки, предположительно Sn, приводит к уменьшению периода решетки a в интервале $0 < x \leq 0.02$ (рис. 1). При $x > 0.02$ период начинает увеличиваться. Необычность и противоречивость полученного результата состоит в том, что атомный радиус In больше, чем атомные радиусы любого из компонентов полупроводника ZrNiSn , а раз так, то период должен только увеличиваться.

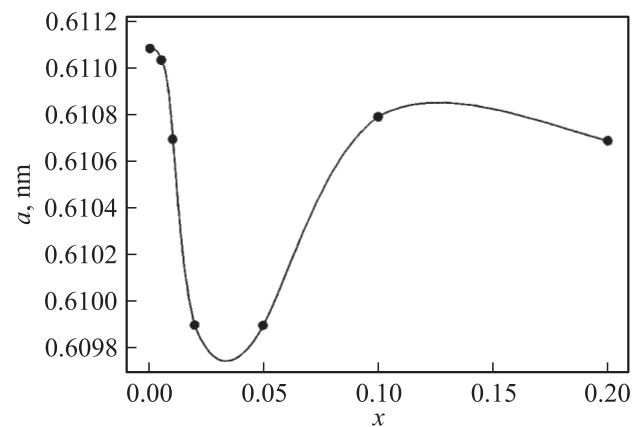


Рис. 1. Изменение периода решетки a в твердом растворе $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{In}_x$ с изменением состава.

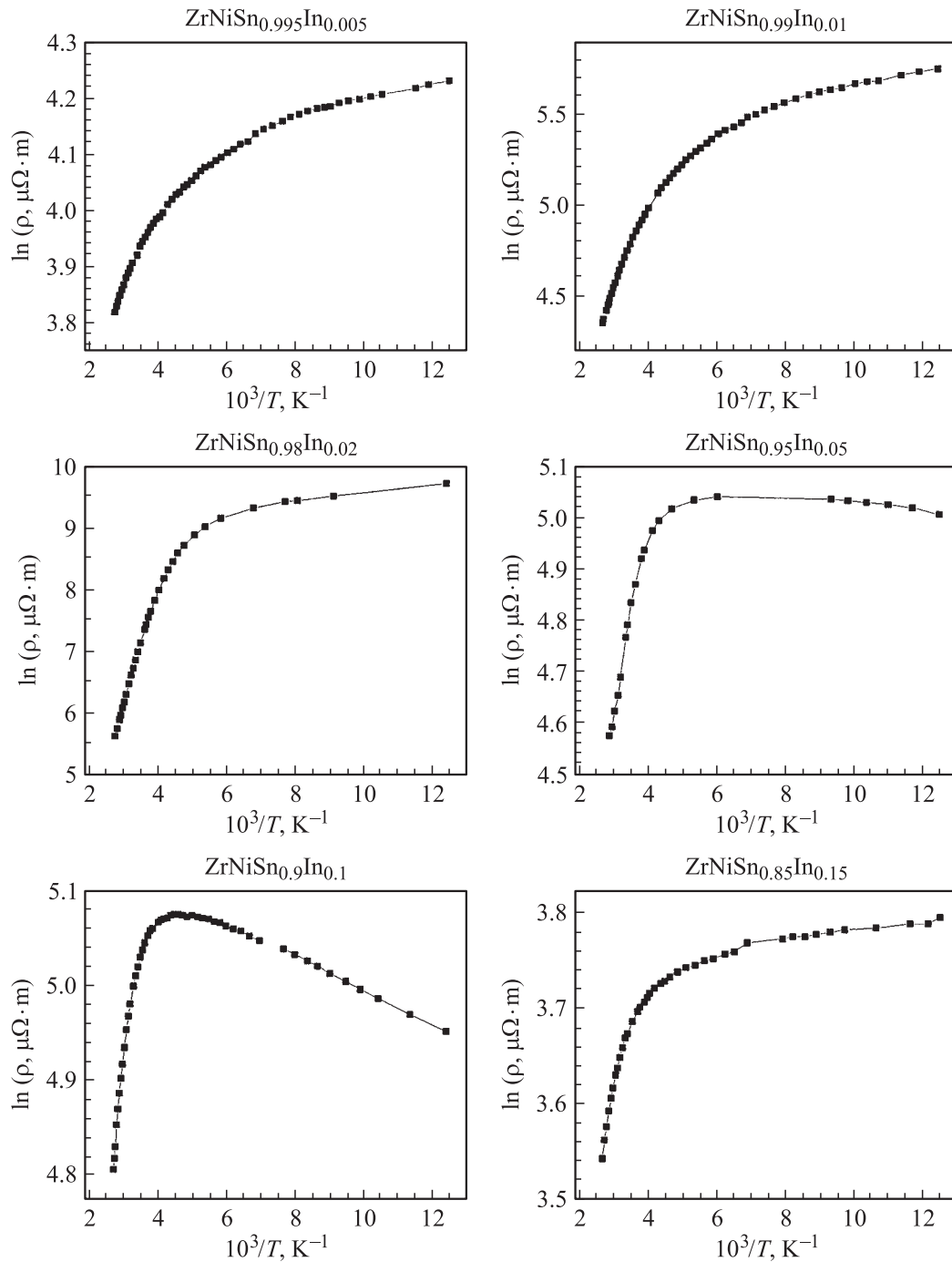


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ твердого раствора $ZrNiSn_{2-x}In_x$ при различных концентрациях акцепторной примеси In.

Комплекс структурных исследований сплавов $ZrNiSn_{1-x}In_x$, включающий в частности послойный анализ межплоскостных расстояний решетки сплавов, привел к неожиданному предварительному выводу: уменьшение периода решетки в сплавах $ZrNiSn_{1-x}In_x$ возможно только в случае, если позиции отдельных атомов Zr и Sn не являются фиксированными, как это предполагается в структурном типе MgAgAs, а эти отдельные атомы Zr и Sn взаимозамещаются (флуктуи-

руют относительно определенных позиций в структуре типа MgAgAs). Повторим, что это предварительный вывод. Более детально механизм флуктуации атомов в кристаллической решетке твердых растворов структурного типа MgAgAs мы рассмотрим отдельно.

Температурные зависимости удельного сопротивления исследуемых образцов $ZrNiSn_{1-x}In_x$ (рис. 2) носят сложный характер, однако на всех зависимостях $\rho(1/T)$ присутствуют высокотемпературные активационные участ-

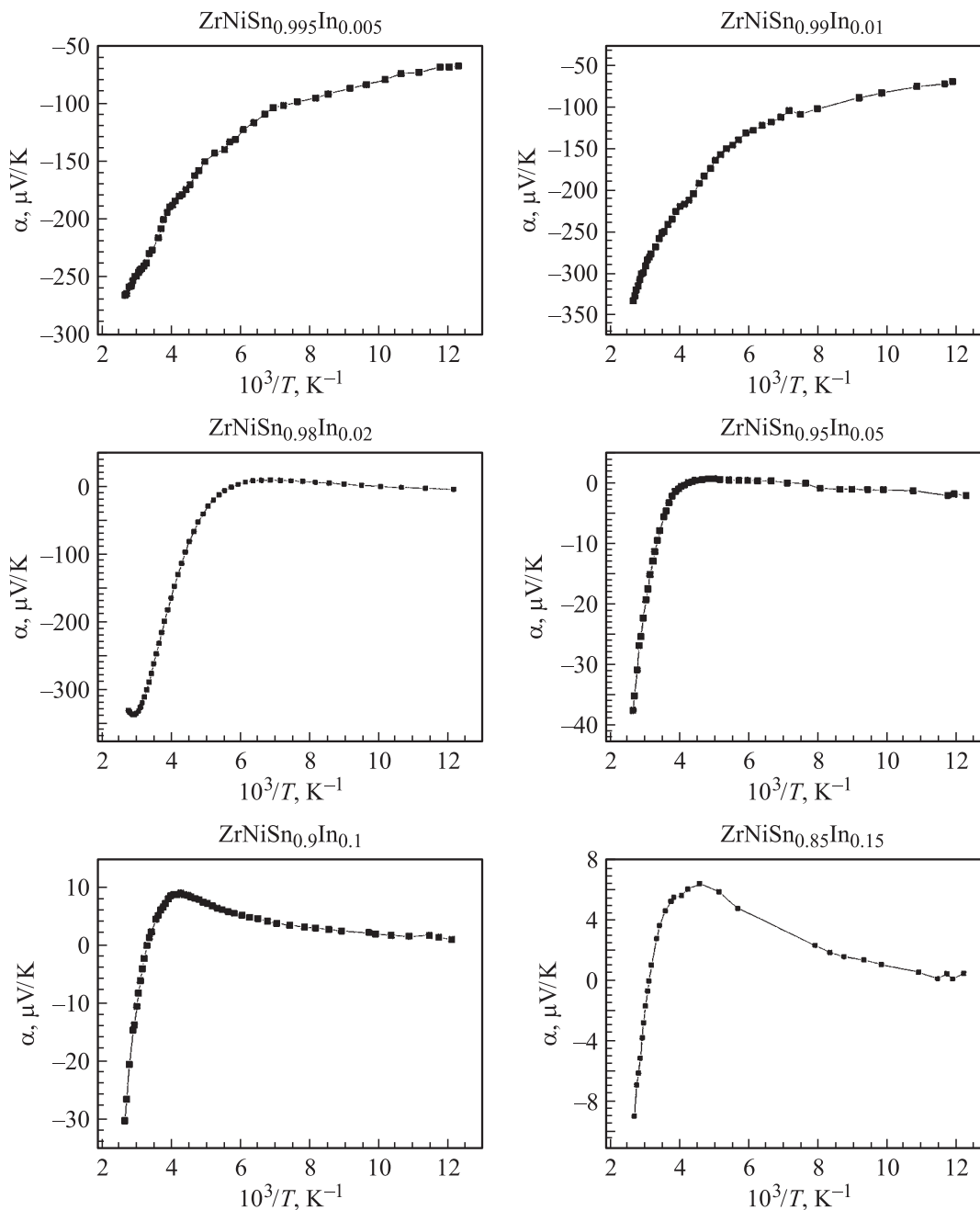


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента термоэдс α твердого раствора $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{In}_x$ при различных концентрациях акцепторной примеси In.

ки. Для образцов с концентрациями акцепторной примеси, которые соответствуют составам $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{In}_x$ с $x = 0.005, 0.01, 0.02$ и 0.15 , на зависимостях $\ln \rho(1/T)$ можно также выделить низкотемпературные активационные участки, которые могут быть интерпретированы наличием механизма прыжковой проводимости в материале. В двух остальных образцах с $x = 0.05$ и 0.1 низкотемпературные активационные участки отсутствуют, а удельное сопротивление увеличивается с ростом температуры, что является характерным для металлического типа проводимости и в случае традиционных

полупроводников связывается, например, с появлением металлической проводимости по примесной зоне вследствие перехода Мотта [11].

Вывод о полупроводниковом характере проводимости образцов $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{In}_x$ подтверждается также температурными зависимостями коэффициента термоэдс (рис. 3), которые по своему виду в основном соответствуют зависимостям $\ln \rho(1/T)$: для всех образцов на зависимостях $\alpha(1/T)$ присутствуют высокотемпературные активационные участки. Для образцов с концентрациями акцепторной примеси, которые соответствуют составам

Концентрационные и энергетические характеристики сплавов $ZrNiSn_{1-x}In_x$.

x	$N_A, \text{см}^{-3}$	$\epsilon_1^p, \text{мэВ}$	$\epsilon_1^a, \text{мэВ}$	$\epsilon_3^p, \text{мэВ}$	$\epsilon_3^a, \text{мэВ}$	$\Delta\epsilon = \epsilon_1^a - \epsilon_1^p, \text{мэВ}$
0.005	$9.5 \cdot 10^{19}$	18.3	64.9	1.0	4.9	46.6
0.01	$1.9 \cdot 10^{20}$	48.7	133.1	2.9	5.0	84.4
0.02	$3.8 \cdot 10^{20}$	182.0	182.6	5.6	—	0.6
0.05	$9.5 \cdot 10^{20}$	42.4	59.0	—	—	16.6
0.1	$1.9 \cdot 10^{21}$	42.0	60.1	—	—	18.1
0.15	$2.9 \cdot 10^{21}$	24.2	24.0	0.3	—	-0.2

с $x = 0.005$ и 0.01 , на зависимостях $\alpha(1/T)$ можно также выделить низкотемпературные активационные участки, однако для остальных образцов они отсутствуют, а наблюдаются максимумы, после которых величина коэффициента термоэдс уменьшается с уменьшением температуры.

Интерпретация полученных результатов, на первый взгляд, не представляет каких-либо трудностей. Действительно, выше мы указали, что все образцы $ZrNiSn$ являются сильно легированными и компенсированными полупроводниками электронного типа проводимости. Введение в полупроводник акцепторной примеси до определенных концентраций должно увеличивать степень компенсации полупроводника n -типа проводимости (допускаем, что во всех образцах концентрация неконтролируемых дефектов (примесей) одинакова, поскольку одинакова технология их синтеза, а акцепторы и доноры полностью ионизированы). Далее, при $N_D = N_A$, наступает полная компенсация полупроводника, и дальнейшее увеличение акцепторной примеси приведет сначала к перекомпенсации материала с n - на p -тип проводимости и затем к последующему уменьшению степени компенсации полупроводника, но уже дырочного типа проводимости.

Из высокотемпературных участков зависимостей $\ln\rho(1/T)$ и $\alpha(1/T)$ с использованием выражения Мотта [11] для коэффициента термоэдс

$$\alpha = \frac{2\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \frac{d[\ln n(E_F)]}{dE}$$

для всех исследуемых образцов определены величины энергий активации ϵ_1^p и ϵ_1^a соответственно (см. таблицу), которые в традиционных полупроводниках дают величину энергетического барьера между E_F , зафиксированным кулоновской щелью примесной зоны, и порогом подвижности соответствующей зоны непрерывных энергий (величина этого барьера, как мы уже отмечали, не зависит от способа ее определения).

Как следует из таблицы, величины энергий активации ϵ_1^p и ϵ_1^a существенно различаются. Полученный результат с учетом сделанных выше замечаний, а также результатов структурных исследований твердого раствора $ZrNiSn_{1-x}In_x$ свидетельствует, что в исследуемых образцах присутствуют существенное разупорядочение

(флуктуации состава) [11], флуктуации заряженной примеси вследствие значительной ее концентрации [12] и, как результат, флуктуации зон непрерывных энергий [10]. Поэтому традиционные подходы, используемые для анализа слабо легированных полупроводников, в нашем случае неприменимы.

Принимая подходы авторов [10,12] для описания сильно легированных и сильно компенсированных полупроводников, проведем качественное обсуждение полученных экспериментальных результатов. Для начала обозначим принципиальное различие между электрокинетическим явлением проводимости и термоэлектрическим эффектом (коэффициентом термоэдс) для случая сильно легированного полупроводника, в котором имеются флуктуации зон непрерывных энергий.

Если в слабо легированном полупроводнике на носителе заряда действует лишь одна внешняя сила — градиент температуры ∇T , то в направлении $-\nabla T$ возникает поток зарядов, который в силу стационарности системы компенсируется другим током, возникающим в кристалле под влиянием образовавшегося поля, а появляющаяся электродвижущая сила и есть термоэдс. В случае сильного легирования полупроводника крупномасштабные флуктуации концентрации примеси создают большой потенциал [10], превышающий разность потенциалов между двумя точками в полупроводнике, при условии, что между ними поддерживается разность температур. Таким образом, измеряемая величина ϵ_1^a в сильно легированном и компенсированном полупроводнике должна быть по крайней мере пропорциональна усредненной амплитуде флуктуаций зон (соизмерима с ней).

Проводимость же полупроводника σ в основном определяется концентрацией носителей тока n и их подвижностью μ , $\sigma \propto n\mu$, и существует лишь при наличии внешнего электрического поля. Таким образом, определяемая энергия активации ϵ_1^p соизмерима с энергетическим зазором между уровнем Ферми и уровнем протекания.

Такая трактовка приводит к тому, что величина ϵ_1^a по крайней мере не должна быть меньше величины ϵ_1^p , что мы и наблюдаем в эксперименте (см. таблицу). Далее, при увеличении концентрации акцепторной примеси (т.е. степени компенсации полупроводника электронного типа проводимости) энергия Ферми уменьшается, а потенциальный рельеф увеличивается, поскольку электронное экранирование ослабляется [12]. Следовательно, ϵ_1^a изменяется на величину изменения амплитуды модуляции, а ϵ_1^p — на величину изменения расстояния между E_F и уровнем протекания.

Обратим внимание на факт изменения знака коэффициента термоэдс с электронного на дырочный при концентрациях акцепторной примеси, соответствующих составам $ZrNiSn_{1-x}In_x$ с $x \geq 0.02$. Это является свидетельством того, что произошла перекомпенсация полупроводника с электронного на дырочный тип проводимости. При концентрациях акцепторной примеси, которые

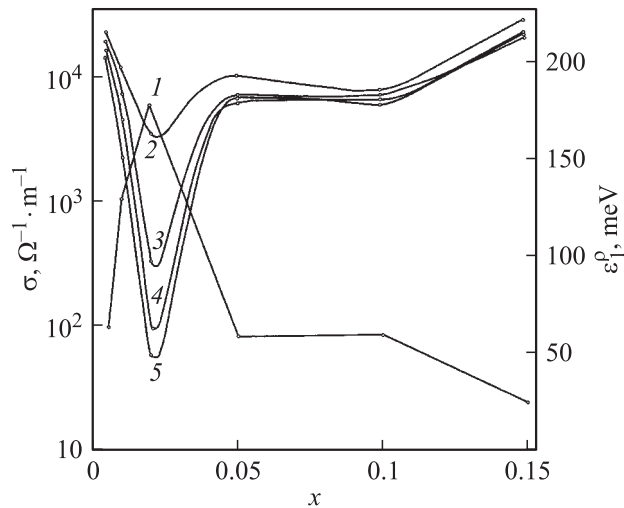


Рис. 4. Зависимости энергии активации ε_1^o (1) и электропроводности σ при $T = 370$ (2), 250 (3), 160 (4), 80 К (5) от состава твердого раствора $\text{ZrNiZn}_{1-x}\text{In}_x$.

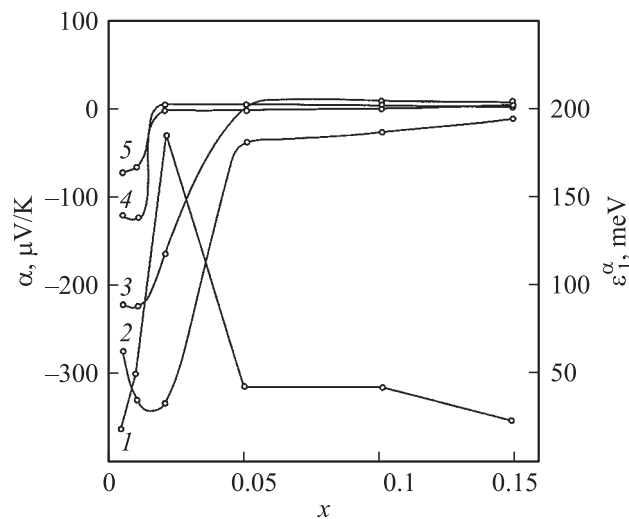


Рис. 5. Зависимости энергии активации ε_1^o (1) и коэффициента термоэдс α при $T = 370$ (2), 250 (3), 160 (4) и 80 К (5) от состава твердого раствора $\text{ZrNiZn}_{1-x}\text{In}_x$.

соответствуют составам с $x = 0.01-0.02$ (рис. 4, 5), имеет место полная компенсация полупроводника. В таком случае E_F должен располагаться посередине запрещенной зоны полупроводника [10], а величина энергии активации ε_1^o с уровня Ферми на уровень протекания должна при этом быть максимальной. Как следует из таблицы, именно при составе твердого раствора $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{In}_x$, соответствующем $x = 0.02$, наблюдается наибольшая величина ε_1^o .

Особо интересным является факт совпадения величин ε_1^o и ε_1^a при полной компенсации полупроводника ($x = 0.02$) (см. таблицу). Мы считаем, что этот экспериментальный результат является прямым подтверждением теоретических выводов авторов [10] о том, что

в полностью компенсированном полупроводнике максимальная амплитуда модуляции зон непрерывных энергий не может превышать половину ширины запрещенной зоны, а E_F располагается посередине запрещенной зоны полупроводника.

Действительно, если согласиться, что величина ε_1^a в сильно легированном и компенсированном полупроводнике соизмерима с усредненной амплитудой модуляции зон непрерывных энергий, а энергия активации ε_1^o соизмерима с энергетическим зазором между E_F и уровнем протекания, то величины ε_1^o и ε_1^a могут совпадать только при полной компенсации полупроводника: амплитуда модуляции составляет $\sim E_g/2$ и расстояние между уровнями Ферми и порогом протекания $\sim E_g/2$.

Анализ поведения зависимостей $\alpha(x)$ (рис. 5) показывает, что явление перекомпенсации полупроводника $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{In}_x$ зависит от температуры. Зависимость $\alpha(x)$ ($x = 0.005-0.02$) при $T = 80$ К (кривая 5) при наименьшем легировании полупроводника акцепторной примесью проявляет тенденцию к смене знака. С ростом температуры на зависимостях $\alpha(x)$ появляется минимум, и в температурном диапазоне $80 < T < 370$ К тенденция к смене знака (следовательно, и к перекомпенсации) начинается при $x \approx 0.01$. При $T = 370$ К смена знака наблюдается при $x \approx 0.015$.

При концентрациях акцепторной примеси, которые соответствуют $x > 0.02$, $N_A > N_D$, получаем сильно легированный и сильно компенсированный полупроводник p -типа проводимости. Последующее увеличение концентрации акцепторной примеси будет снижать степень компенсации полупроводника, и в результате будет уменьшаться амплитуда модуляции зон. При этом E_F смещается в направлении к валентной зоне — расстояние между уровнями Ферми и протекания уменьшится. Именно этот результат мы наблюдаем в эксперименте (см. таблицу, рис. 4, 5).

Для образцов, на зависимостях $\ln\rho(1/T)$ и $\alpha(1/T)$ которых присутствуют низкотемпературные активационные участки, определены значения энергии активации ε_3 (ε_3^o и ε_3^a соответственно — см. таблицу), которые, как мы считаем, в случае сильно легированного полупроводника соизмеримы с амплитудой мелкокомасштабных флуктуаций („тонкой структуры“ флуктуации). Как следует из таблицы, значение ε_3^o увеличивается с ростом концентрации акцепторных примесей от 1.0 мэВ ($x = 0.005$) до 5.6 мэВ ($x = 0.02$). Такой характер изменения величин ε_3 указывает на увеличение глубины мелкокомасштабных флуктуаций при введении в полупроводник p -типа донорной примеси до концентраций, при которых наблюдается перекомпенсация полупроводника с p - на n -тип [12]. Для случая легирования интерметаллического полупроводника n - ZrNiSn донорной примесью Cu имело место монотонное уменьшение величины ε_3 при увеличении концентрации донорной примеси [4]. В случае легирования p - TiCoSb донорной примесью Cu величина $\varepsilon_3(x)$ растет с концентрацией в диапазоне $x \leq 0.005$ и практически не изменяется в диапазоне

$0.005 < x \leq 0.02$ ($\varepsilon_3^\alpha = 0.05$ мэВ при $x = 0.001$, 0.4 мэВ при $x = 0.005$ и 0.4 мэВ при $x = 0.02$) [9].

Полупроводники n -ZrNiSn и p -TiCoSb различаются принципиально по типу проводимости, а значит, легирование их одной и той же примесью, например Cu, приведет к противоположным результатам относительно амплитуды потенциального рельефа. В предположении, что концентрации донорной и акцепторной примесей в образцах n -ZrNiSn и p -TiCoSb являются постоянными, а также постоянными являются условия получения образцов, увеличение концентрации донорной примеси Cu в n -ZrNiSn приведет к увеличению энергии Ферми и уменьшению потенциального рельефа (амплитуды флуктуации), а в случае p -TiCoSb — вначале к увеличению потенциального рельефа ($x \leq 0.005$). При концентрациях донорной примеси, изменяющей тип проводимости с p - на n -, дальнейшее увеличение донорной примеси, как и в случае n -ZrNiSn, приведет к уменьшению потенциального рельефа и наблюдаемому уменьшению $\varepsilon_3(x)$.

Таким образом, мы обнаруживаем четкую корреляцию (пропорциональность) между параметрами флуктуации зон непрерывных энергий, глубиной флуктуации и глубиной потенциальной ямы — ее мелкомасштабной флуктуации.

Работа выполнена в рамках грантов Национальной академии наук Украины (№ 0106U000594), Министерства образования и науки Украины (№ 0106U001299, № 0106U005428).

Список литературы

- [1] В.А. Ромака, Ю.В. Стаднык, М.Г. Шеляпина, Д. Фрушарт, В.Ф. Чекурин, Л.П. Ромака, Ю.К. Гореленко. ФТП, **40** (2), 136 (2006).
- [2] Yu.V. Stadnyk, V.A. Romaka, Yu.K. Gorelenko, L.P. Romaka, D. Fruchart, V.F. Chekurin. J. Alloys Comp., **400**, 29 (2005).
- [3] В.А. Ромака, М.Г. Шеляпина, Ю.К. Гореленко, Д. Фрушарт, Ю.В. Стаднык, Л.П. Ромака, В.Ф. Чекурин. ФТП, **40** (6), 676 (2006).
- [4] D. Fruchart, V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, Yu.K. Gorelenko, M.G. Shelyapina, V.F. Chekurin. J. Alloys Comp., **438**, 8 (2007).
- [5] V.A. Romaka, M.G. Shelyapina, D. Fruchart, Yu.K. Gorelenko, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, V.F. Chekurin, A.M. Goryn. Ukr. J. Phys., **52** (1), 39 (2007).
- [6] В.А. Ромака, М.Г. Шеляпина, Ю.В. Стаднык, Д. Фрушарт, Л.П. Ромака, В.Ф. Чекурин. ФТП, **40** (7), 796 (2006).
- [7] L.P. Romaka, M.G. Shelyapina, Yu.V. Stadnyk, D. Fruchart, V.A. Romaka. J. Alloys Comp., **416**, 46 (2006).
- [8] Yu.V. Stadnyk, V.A. Romaka, M.G. Shelyapina, D. Fruchart, Yu.K. Gorelenko, L.P. Romaka, A.V. Tkachuk, V.F. Chekurin. J. Alloys Comp., **421**, 19 (2006).
- [9] V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, D. Fruchart, J. Tobola, Yu.K. Gorelenko, L.P. Romaka, V.F. Chekurin, A.M. Goryn. Ukr. J. Phys., **52** (5), 453 (2007).
- [10] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. ЖЭТФ, **62**, 1156 (1972).

- [11] Н. Мотт, Э. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) [Пер. с англ.: N.F. Mott, E.A. Davis, *Electron processes in non-crystalline materials* (Oxford, Clarendon Press, 1979)].
- [12] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [13] L.G. Akselrud, Yu.N. Grin, P.Yu. Zavaliy, V.K. Pecharsky, V.S. Fundamenskii. *12th European Crystallographic Meeting. Collected Abstract* (М., Nauka, 1989) p. 155.

Редактор Л.В. Шаронова

Features of conductivity in n -ZrNiSn intermetallic semiconductor heavy doped with acceptor impurity In

V.A. Romaka⁺⁺, Yu.V. Stadnyk[•], V.V. Romaka[•], D. Fruchart[≠], Yu.K. Gorelenko[•], V.F. Chekurin⁺, A.M. Goryn[•]

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

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

[•] I. Franko Lviv National University, 79005 Lviv, Ukraine

[≠] Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 38042 Grenoble, France

Abstract The temperature and concentration dependencies of resistivity and thermopower of heavy doped and high compensated ZrNiSn_{1-x}In_x semiconductor solid solution in the temperature and concentration ranges $T = 80-380$ K and $x = 0.005-0.15$, respectively, were investigated. A supposition was expressed, that a ZrNiSn semiconductor heavy doped with acceptor impurity In becomes an amorphous semiconductor. A proportional dependence was obtained experimentally between the parameters of fluctuations of the continuous energy bands, depth of fluctuations and depth of potential pit of the small-scale fluctuation. For the first time, the conclusion of B. Shklovskiy and A. Efros that in the heavy doped and completely compensated semiconductor the maximum amplitude of the continuous energy bands modulation is equal to the half-width of the band gap and here the Fermi level is situated in the middle of the band gap, was experimentally confirmed.