

# Особенности механизмов генерации и „залечивания“ структурных дефектов в сильно легированном интерметаллическом полупроводнике $n$ -ZrNiSn

© В.А. Ромака<sup>\*,†,¶</sup>, Е.К. Нил<sup>\*</sup>, Я.В. Сколоздра<sup>+</sup>, Р. Рогл<sup>^</sup>, Ю.В. Стаднык<sup>‡</sup>, Л.П. Ромака<sup>‡</sup>, А.М. Горынь<sup>‡</sup>

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

† Национальный университет „Львовская политехника“, 79013 Львов, Украина

• Институт Нэеля Национального центра научных исследований, 38042 Гренобль, Франция

^ Институт физической химии университета г. Вена, А-1090 Вена, Австрия

‡ Львовский национальный университет им. И. Франко, 79005 Львов, Украина

(Получена 3 декабря 2008 г. Принята к печати 9 февраля 2009 г.)

Исследованы структурные, энергетические и электрокинетические характеристики интерметаллического полупроводника ZrNiSn, сильно легированного акцепторной примесью Y ( $N_A^Y \approx 3.8 \cdot 10^{20} - 4.8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) в температурном диапазоне  $T = 80 - 380 \text{ К}$ . Установлена зависимость между концентрацией примеси, амплитудой крупномасштабной флуктуации, а также степенью заполнения носителями тока потенциальной ямы мелкомасштабной флуктуации (тонкой структурой). Обсуждение результатов ведется в рамках модели сильно легированного и компенсированного полупроводника Шкловского–Эфроса.

PACS: 71.20.Nr, 72.20.Pa

## 1. Введение

В предложенной работе изучена реакция интерметаллического полупроводника  $n$ -ZrNiSn на генерацию дефектов акцепторной природы путем замещения атомов Zr ( $4d^25s^2$ ) примесными атомами Y ( $4d^1ds^2$ ), а также приведены результаты исследований структурных, электрокинетических и энергетических характеристик сильно легированного и компенсированного полупроводника  $Zr_{1-x}Y_x\text{NiSn}$ . Работа является продолжением исследований влияния сильного легирования ( $N_A$ ,  $N_D \approx 10^{19} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) интерметаллических полупроводников структурного типа MgAgAs (half-Heusler alloys, пространственная группа  $F43m$ ) на их структурные, электрокинетические, магнитные и резонансные свойства с целью установления механизмов проводимости в широком температурном диапазоне.

Интерес к этому классу полупроводников обусловлен достигнутыми у них значениями термоэлектрической добротности  $Z \cdot T \approx 1.7$  при  $T = 700 \text{ К}$  [1] ( $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$ , где  $\alpha$  — коэффициент термоэдс,  $\sigma$  — удельная проводимость,  $\kappa$  — коэффициент теплопроводности), сравнимыми с величинами  $Z \cdot T$  современных термоэлектрических материалов: халькогенидов, композиционных сплавов скуттерудитов (Skutterudites), клатратов (Klathrates) и оксидов [2]. Приведенные далее результаты исследований позволили определить факторы, влияющие на механизмы электропроводности интерметаллического полупроводника  $Zr_{1-x}Y_x\text{NiSn}$  при концентрациях примеси  $N_A^Y \approx 3.8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.02$ )– $4.8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$

( $x = 0.25$ ), особенности поведения уровня Ферми ( $\epsilon_F$ ), а также лягут в основу процесса оптимизации параметров полупроводника для получения максимальных значений  $Z$  [3].

Способ получения интерметаллических полупроводников, состоящий из сплавления шихты исходных компонентов с последующим охлаждением, является одним из способов получения аморфных твердых тел [4]. Таким образом, *a priori* интерметаллические полупроводники должны содержать значительные локальные структурные разупорядочения. Впервые на это обратили внимание в работе [5]. Прецизионные структурные исследования интерметаллических полупроводников  $n$ -ZrNiSn,  $n$ -TiNiSn и  $p$ -TiCoSb показали, что их кристаллическая структура является неупорядоченной, занятость кристаллографических позиций атомов не соответствует в полной мере структурному типу MgAgAs (локальная аморфизация полупроводника) [6–8]. Так, в структуре  $n$ -ZrNiSn позиции атомов Zr заняты только на 90.0% атомами Zr, а позиции атомов Ni — на 91.6% атомами Ni. Однако занятость позиций атомов Ni превосходит таковую для атомов Zr — имеет место „излишек“ Ni над Zr, что является дефектом донорной природы и объясняет природу „априорного легирования“ ZrNiSn донорной примесью.

Таким образом, только на основе факта локальной аморфизации ZrNiSn является сильно легированным и компенсированным полупроводником электронного типа проводимости. Шкловский и Эфрос [9,10] показали, что подходы для описания традиционных и сильно легированных полупроводников принципиально различаются: легированный кристаллический полупроводник

¶ E-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

представляет собой неупорядоченную систему, которая напоминает аморфные системы. Учет влияния электростатического взаимодействия разнообразных заряженных дефектов, расположение которых носит статистический флуктуационный характер, существенно влияет на зонную структуру полупроводника и сопровождается флуктуациями потенциального рельефа и модуляцией зон непрерывных энергий.

Одновременный учет структурных разупорядочений, а также разупорядочений, вызванных флуктуациями значительных концентраций заряженных примесей ( $10^{19} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ), позволили авторам [6–8] как экспериментально подтвердить отдельные положения теории сильно легированных и компенсированных полупроводников, так и предложить феноменологический подход для описания природы коэффициента термоэдс сильно легированного и компенсированного полупроводника в условиях модуляции зон непрерывных энергий. Это дало возможность оценить амплитуду крупномасштабной флуктуации и глубину потенциальной ямы мелкомасштабной флуктуации („тонкой структуры флуктуации“) сильно легированных полупроводников.

Поскольку кристаллическая структура интерметаллических полупроводников изначально содержит значительные концентрации вакансий, при их легировании примесными атомами у последних появляются возможности одновременно занять различные вакантные кристаллографические позиции. Так, при легировании  $n$ -ZrNiSn примесными атомами Fe ( $3d^6 4s^2$ ) установлено [11], что, занимая вакантную позицию атомов Ni ( $3d^8 4s^2$ ), в кристалле генерируется дефект акцепторной природы, а при занятии позиций атома Zr ( $4d^2 5s^2$ ) — донорной природы. В то же время при введении в  $n$ -ZrNiSn примесных атомов Dy ( $5d^0 6s^2$ ) атомы примеси занимают только кристаллографические позиции атомов Zr, генерируя дефекты акцепторной природы. Авторами [8] сделано предположение, что соотношение атомных радиусов атомов основной матрицы и примеси является определяющим при занятии атомами примеси тех или иных кристаллографических позиций. Так, в  $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$  соотношение атомных радиусов  $r_{Zr}/r_{Dy} = 0.90$  и  $r_{Ni}/r_{Dy} = 0.70$ , а в  $ZrNi_{1-x}Fe_xSn$  —  $r_{Zr}/r_{Fe} = 1.26$  и  $r_{Ni}/r_{Fe} = 0.98$ . Видно, что в первом случае атом Dy не „влезет“ в пространство, занимаемое атомом Ni, а в случае легирования атомами Fe последним будет „комфортно“ в обеих вакантных кристаллографических позициях.

Учет локальной аморфизации интерметаллических полупроводников крайне важен также при расчетах зонного спектра и распределения электронной плотности (DOS), поскольку при построении ячейки Вигнера–Зейтца необходимо учитывать степень занятости позиций, что обеспечит адекватность результатов расчета и данных эксперимента [7].

Поиск причин одновременной генерации дефектов донорной и (или) акцепторной природы при легировании интерметаллических полупроводников позволит глубже

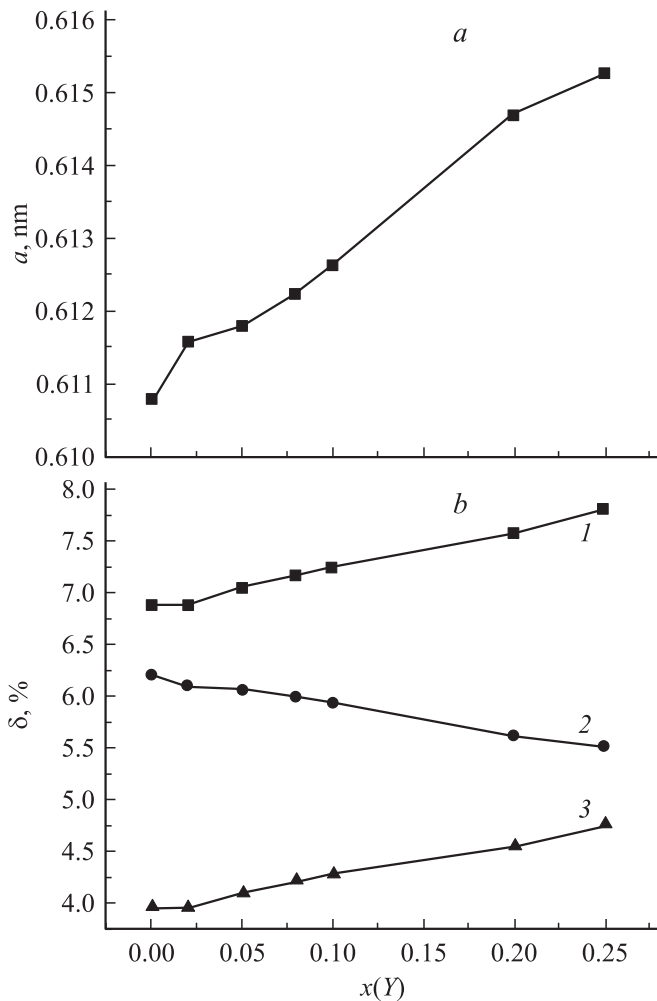
понять условия получения термоэлектрических элементов с улучшенными метрологическими характеристиками [3]. В этой связи интересны результаты легирования  $n$ -ZrNiSn атомами Y, радиус которого ( $r_Y = 0.1801 \text{ нм}$ ) превосходит радиусы всех ранее исследованных нами примесей. Измерялись температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$ , коэффициента термоэдс, структурные характеристики, а также осуществлен расчет распределения электронной плотности  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ . Методики получения образцов, режимы гомогенизирующего отжига, рентгеноструктурных исследований, расчета DOS (метод Коринги–Кона–Ростоккера в приближении когерентного потенциала [12]), измерения удельного сопротивления, коэффициента термоэдс по отношению к меди в интервале  $T = 80 - 380 \text{ К}$  приведены в [6].

## 2. Структурные исследования $Zr_{1-x}Y_xNiSn$

Цель структурных исследований  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  заключалась в построении модели расположения атомов (или их отсутствия) в узлах элементарной ячейки и установлении механизма управления кристаллической структурой дефектного интерметаллического полупроводника  $n$ -ZrNiSn (дефектного с точки зрения кристаллической структуры) путем легирования примесью Y. Результаты рентгеноструктурных исследований  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  методом порошка [13] показали, что структура легированного полупроводника является намного совершенней, чем структура  $n$ -ZrNiSn, что проявляется 100% заполненностью позиций атомов Zr(Y) и Ni, а также монотонным увеличением периода элементарной ячейки  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  (рис. 1) при увеличении концентрации атомов большего размера (Y). Напрашивается аналогия со случаями легирования  $n$ -ZrNiSn акцепторными примесями Dy [8] и Sc [14], введение которых также приводило к „залечиванию дефектов“.

Кроме того, межатомные расстояния Ni–Zr(Y), Sn–Ni и Sn–Zr(Y) являются меньшими, чем в случае изолированных атомов. Наибольшие сокращения межатомных расстояний имеют место между атомами Ni–Zr(Y) и составляют  $\sim 8\%$ . Полученные значения являются меньшими, чем в случае легирования интерметаллического полупроводника TiCoSb ( $\sim 10\%$ ) [7], что, очевидно, связано с разными возможностями атомов Sb и Sn реализовывать ковалентные связи с переходными  $3d$ -металлами. Наличие сокращений межатомных расстояний  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  указывает на присутствие ковалентной составляющей в химической связи и объясняет полупроводниковые свойства соединений.

Анализ карт электронной плотности соединения ZrNiSn (рис. 2) дает несколько дополнительных максимумов между атомами Ni и Sn, которые указывают на частичную ковалентную связь между атомами Ni и Sn. При этом видно, что атомы Zr дополнительно связаны с атомами Sn, хотя и слабее, чем в случае Ni–Sn. Следует отметить, что не обнаружено никаких подобных



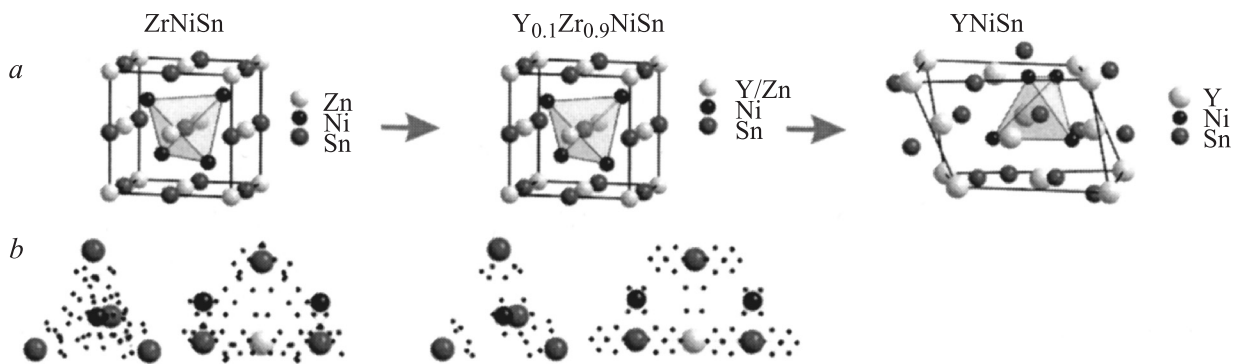
**Рис. 1.** Изменение значений периода элементарной ячейки (а) и относительного сокращения межатомных расстояний (b) в кристаллической структуре  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ : 1 — Ni–Zr(Y), 2 — Sn–Ni, 3 — Sn–Zr(Y).

максимумов между атомами Ni–Zr. В то же время в базовом соединении ZrNiSn выявлено также сильное сокращение межатомного расстояния Ni–Zr, которое мы связываем с тем, что атомы Zr дополнительно

притягиваются к атомам Sn, которые в свою очередь образуют устойчивый тетраэдрический каркас вокруг атомов Ni.

Как следует из рис. 1, при увеличении содержания атомов Y в структуре  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  значения относительного сокращения межатомных расстояний ( $\delta$ ) между атомами Ni–Zr(Y) и Sn–Zr(Y) увеличиваются, а между атомами Sn–Ni — уменьшаются. Другими словами, значения межатомных расстояний в структуре  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  между различными атомами изменяются с различными тенденциями. Так, межатомные расстояния Sn–Ni изменяются с тенденцией, которая приближает их до расстояния между изолированными атомами, что является прямым доказательством уменьшения доли ковалентной составляющей при введении атома Y в структуру  $n-ZrNiSn$ . Уменьшение доли ковалентных связей по мере замещения атомов Zr на Y сопровождается увеличением межатомных расстояний Sn–Ni, что несомненно приведет к увеличению значений периода элементарной решетки, как это показано на рис. 1. В то же время тенденция изменения межатомных расстояний Ni–Zr(Y) и Sn–Zr(Y) (рис. 1, зависимости 1, 3) указывает на увеличение доли выпрямленных ковалентных связей между этими атомами. Такое уменьшение межатомных расстояний должно было бы привести к уменьшению периода решетки  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ . Однако, как следует из рис. 1, значения периода только возрастают.

В данном контексте следует отметить, что результаты структурных изменений при легировании  $n-ZrNiSn$  примесью Y напоминают такие для случая легирования акцепторной примесью Dy [8], атомный радиус которого  $r_{Dy} = 0.1773$  нм является близким к атомному радиусу Y ( $r_Y = 0.1801$  нм). В то же время результаты легирования  $n-ZrNiSn$  акцепторной примесью Sc ( $r_{Sc} = 0.1641$  нм) [14] являются отличными. Так, в структуре  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  значения всех межатомных расстояний по мере увеличения концентрации Sc увеличивались. Уменьшение доли ковалентной составляющей в химической связи по мере замещения атомов Zr на Sc в структуре  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  привело к увеличению периода элементарной ячейки, как и в случае  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ . Очевидно, что не только наличие и величина ковалентной



**Рис. 2.** Эволюция кристаллической структуры типа MgAgAs в твердом растворе  $Y_xZr_{1-x}NiSn$ ; а — эволюция элементарной ячейки, b — эволюция электронной плотности.

составляющей влияют на динамику изменения периода элементарной ячейки, а также соотношение атомных радиусов атомов основной матрицы и атома примеси.

Из приведенного выше следует, что замещение атомов Zr на Y в  $n$ -ZrNiSn сопровождается деформациями элементарной решетки: в направлениях Ni–Zr(Y) и Sn–Zr(Y) действует деформация сжатия, а в направлении Sn–Ni — растяжения. В работе [15] предложена методика расчета критической концентрации примеси в структуре соединений структурного типа MgAgAs, превышение которой приводит к разрушению кристаллической структуры в силу упомянутых выше разнонаправленных деформаций. Для случая  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  критической является концентрация  $x = 0.35$  (точка условного пересечения кривых 2 и 3 на рис. 1). При полной замене атомов Zr на Y реализуется соединение YNiSn (ромбическая сингония, пространственная группа  $Pnma$ ), кристаллическая структура которого отличается от структуры ZrNiSn.

Эта тенденция также четко просматривается на карте электронной плотности образца  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ ,  $x = 0.1$  (рис. 2), где количество максимумов между атомами Ni и Sn уменьшается, а между атомами Zr(Y) и Sn, наоборот, увеличивается, что свидетельствует об уменьшении ковалентной составляющей между атомами Ni–Sn и об усилении связи Zr(Y)–Sn. Это может привести к ухудшению полупроводниковых свойств  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  при увеличении концентрации Y. Увеличение сокращения расстояния Ni–Zr(Y) вызвано более сильным притягиванием атомов Y к атомам устойчивого тетраэдрического каркаса из атомов Sn, внутри которого расположен жестко связанный атом Ni. При определенной концентрации атомов Y ( $x = 0.35$ ), когда сокращения расстояний Zr(Y)–Sn и Ni–Sn становятся одинаковыми (рис. 1), структура типа MgAsAs перестает существовать и переходит в более стабильную типа TiNiSi.

Таким образом, легирование интерметаллического полупроводника  $n$ -ZrNiSn акцепторной примесью Y сопровождается упорядочением кристаллической структуры (уменьшением локальной аморфизации) и уменьшением концентрации дефектов донорной природы, атомы Y замещают только кристаллографические позиции атомов Zr генерируя дефекты акцепторной природы (увеличение локальной аморфизации), что позволит относительно монотонно управлять основными физическими закономерностями функций преобразования термоэлектрического материала  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ .

### 3. Исследования распределения электронной плотности $Zr_{1-x}Y_xNiSn$

Для прогнозирования электрокинетических характеристик  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  произведен расчет распределения электронной плотности (рис. 3). Из расчетов следует, что  $n$ -ZrNiSn является узкозонным полупроводником, а данные расчетов совпадают с таковыми работы [16].

Замещение атомов Zr на Y не изменяет наблюдаемой формы распределения электронной плотности в соответствии с сильной гибридизацией между всеми электронами. Кроме того, DOS выше уровня Ферми определяется главным образом  $d$ -состояниями Zr, а в то же время валентная зона определяется  $d$ -состояниями Ni, которые перекрываются с  $d$ -состояниями Zr и  $p$ -состояниями Sn. Уровень Ферми располагается в запрещенной зоне возле дна зоны проводимости.

Легирование  $n$ -ZrNiSn примесью Y сопровождается дрейфом  $\epsilon_F$  в направлении валентной зоны, что приведет к изменению типа основных носителей (в эксперименте — изменение знака коэффициента термоэдс). Кроме того, в эксперименте будет иметь место плавное уменьшение значений энергии активации  $\epsilon_1^0$  из уровня Ферми на уровень протекания валентной зоны по мере приближения  $\epsilon_F$  к потолку валентной зоны. Расчет плотности состояний на уровне Ферми свидетельствует, что для незначительных концентраций примеси Y плотность состояний определяется  $d$ -электронами Zr и вкладом  $d$ -состояний Ni. При увеличении концентрации Y определяющим является вклад  $d$ -электронов Y.

Результаты расчета распределения электронной плотности в соединении YNiSn, которое реализуется в случае 100% занятия атомами Y кристаллографических позиций атомов Zr в структуре  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ , показали отсутствие энергетической щели между зонами, а сам уровень Ферми фиксируется на пике плотности состояний валентных  $d$ -электронов. Можно сделать вывод, что соединение YNiSn является металлом со свойственным металлическим типом проводимости.

Таким образом, введение акцепторной примеси Y в кристаллическую структуру  $n$ -ZrNiSn сопровождается перераспределением электронной плотности, монотонным движением уровня Ферми от края зоны проводимости в направлении валентной зоны и последу-

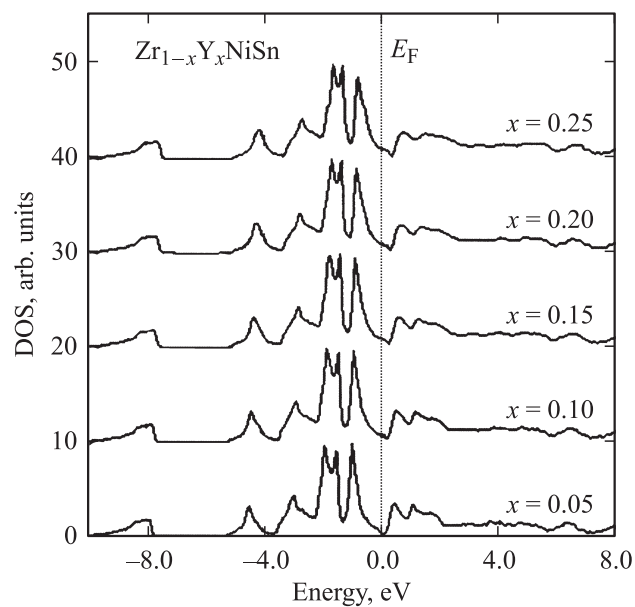


Рис. 3. Плотность состояний  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ .

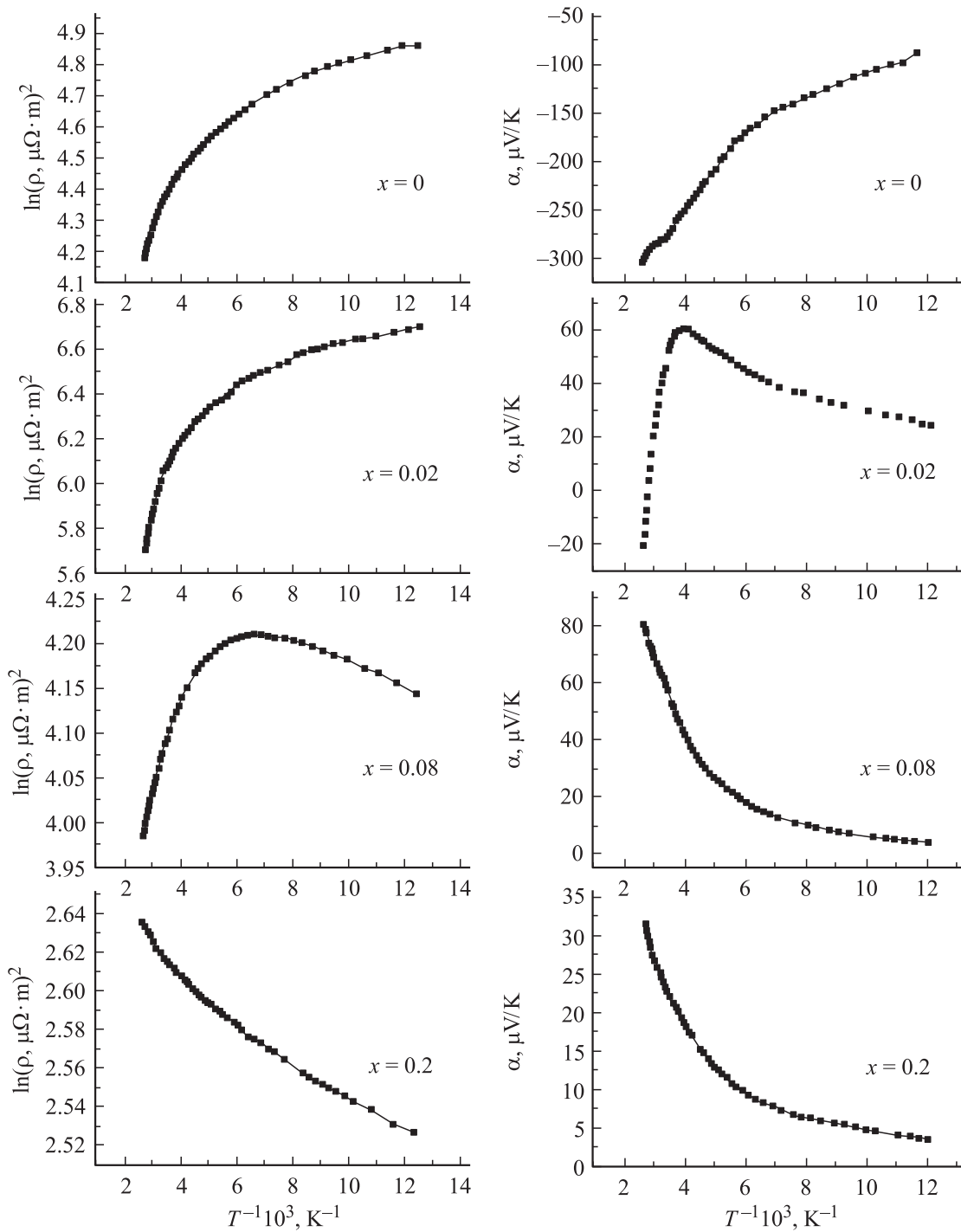


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента термоэдс  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ .

ющим дрейфом по зоне непрерывных энергий. Для концентраций примеси Y, при которых  $\epsilon_F$  располагается между уровнями протекания зоны проводимости и валентной зоны, в  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  будет наблюдаться прыжковая электропроводность по локализованным состояниям. В свою очередь реализация перехода проводимости диэлектрик–металл (переход Андерсона) будет свидетельствовать о пересечении уровней Ферми и протекания в валентной зоне  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  [10].

#### 4. Исследование электрокинетических характеристик $Zr_{1-x}Y_xNiSn$

Температурные зависимости удельного сопротивления  $\ln \rho(1/T)$  и коэффициента термоэдс  $\alpha(1/T)$   $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  приведены на рис. 4. Как следует из приведенных результатов, образцы  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ ,  $x = 0-0.08$ , проявляют полупроводниковые свойства — удельное сопро-

тивление уменьшается при увеличении температуры, а на зависимостях  $\ln \rho(1/T)$  и  $\alpha(1/T)$  присутствуют высоко- и низкотемпературные активационные участки. Исключение составляет образец  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ ,  $x = 0.08$ , у которого на зависимости  $\ln \rho(1/T)$  отсутствует низкотемпературная активация. Для образцов, у которых концентрация примеси Y составляет  $x \geq 0.2$ , проводимость носит металлический характер — сопротивление увеличивается при увеличении температуры. Зависимости  $\ln \rho(1/T)$  могут быть описаны при помощи известного соотношения (1)

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1^p}{k_B T}\right) + \rho_3^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_3^p}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где первый, высокотемпературный, член описывает активацию носителей тока из уровня Ферми на уровень протекания зон непрерывных энергий, а второй, низкотемпературный, — прыжковую проводимость по локализованным состояниям.

В свою очередь температурные зависимости коэффициента термоэдс  $\alpha(1/T)$   $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  могут быть аппроксимированы при помощи следующей зависимости:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left( \frac{\varepsilon_i^\alpha}{k_B T} - \gamma + 1 \right), \quad (2)$$

где  $\gamma$  — параметр, зависящий от природы рассеивания, в n-ZrNiSn равен 1.04.

Введение наименьших концентраций примеси Y сопровождается уменьшением значений удельной электропроводности  $\sigma(x)$  (рис. 5), например, при  $T = 80$  К от  $\sigma_{x=0} = 7.6 \cdot 10^{-3}$  (мкОм·м) $^{-1}$  до  $\sigma_{x=0.02} = 1.2 \cdot 10^{-4}$  (мкОм·м) $^{-1}$ . Такое поведение зависимости  $\sigma(x)$  является ожидаемым и связано с уменьшением плотности состояний на уровне Ферми при увеличении степени компенсации полупроводника электронного типа проводимости при легировании акцепторной примесью. Минимум на зависимости  $\sigma(x)$  соответствует состоянию, близкому к полной компенсации, — концентрации ионизированных доноров и акцепторов практически уравновешены, а в электропроводности одновременно участвуют свободные электроны, дырки и прыжки носителей тока по локализованным состояниям. Увеличение значений  $\sigma(x)$  при  $x \geq 0.02$  мы связываем с пересечением  $\varepsilon_F$  середины запрещенной зоны и увеличением концентрации свободных дырок из-за активации с уровня Ферми на уровень протекания валентной зоны.

Характер изменения значений коэффициента термоэдс  $\alpha(x)$   $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  согласуется с приведенными выше аргументами относительно участия в электропроводности нескольких типов носителей тока, концентрация и соотношение которых одновременно изменяются в зависимости как от числа введенных атомов примеси Y, так и температуры в результате изменения количества ионизированных атомов. Уменьшение значений  $\sigma(x)$  на участке  $x = 0-0.02$  мы связываем с уменьшением вклада свободных электронов полупроводника из-за их

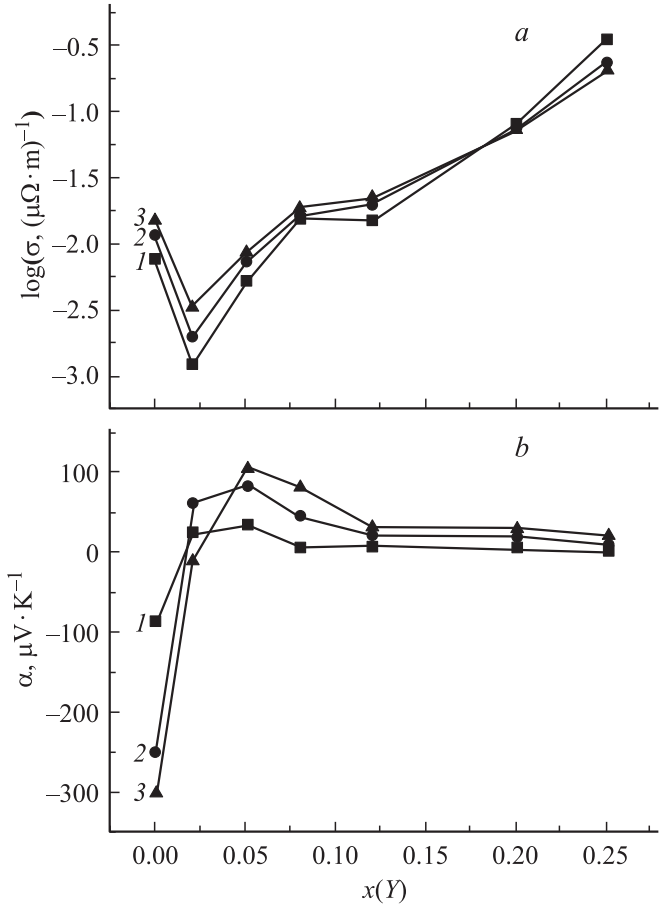


Рис. 5. Изменение значений удельной проводимости (а) и коэффициента термоэдс (б)  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  при  $T, K$ : 1 — 80, 2 — 250, 3 — 370.

захвата акцепторами. На этом же концентрационном участке значения  $\alpha(x) < 0$ , что указывает на электроны как основные носители тока, а уменьшение значений  $\alpha(x)$  свидетельствует об уменьшении вклада свободных электронов в проводимость. Минимум на зависимостях  $\sigma(x)$ , когда концентрации электронов и дырок практически соизмеримы, имеет место при изменении типа проводимости, а сами значения  $\alpha(x)$  близки к нулевым. При концентрациях  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ ,  $x > 0.02$ , свободные дырки определяют проводимость полупроводника, о чем свидетельствует положительный знак коэффициента термоэдс. Незначительные изменения зависимости  $\alpha(x)$  у  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ ,  $x \geq 0.12$ , указывают на факт пересечения уровней Ферми и протекания валентной зоны — реализовался переход проводимости диэлектрик–металл [4].

Из высоко- и низкотемпературных активационных участков зависимостей  $\ln \rho(1/T)$  и  $\alpha(1/T)$   $Zr_{1-x}Y_xNiSn$  (рис. 4) вычислены значения энергий активации (рис. 6). Так, из высокотемпературных активационных участков зависимостей  $\ln \rho(1/T)$  определены значения энергий активации из уровня Ферми на уровень протекания зоны проводимости (валентной зоны) ( $\varepsilon_1^p$ ), а из низкотемпературных — значения энергий актива-

ции прыжковой проводимости ( $\epsilon_3^o$ ). В свою очередь из соответствующих активационных участков зависимостей  $\alpha(1/T)$  вычислены значения энергий активации  $\epsilon_1^\alpha$  и  $\epsilon_3^\alpha$ . Полученные результаты, с одной стороны, также подтверждают сделанные выше выводы относительно роли различных типов носителей тока и механизмов проводимости  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ , а с другой — дают числовые значения скорости дрейфа уровня Ферми в направлении зоны проводимости, а также позволяют оценить характер изменения параметров амплитуды модуляции зон непрерывных энергий и глубину потенциальной ямы ее мелкомасштабной флуктуации [9,10] („тонкая структура“ флуктуации [6]).

Авторами [6] показано, что в сильно легированных и компенсированных интерметаллических полупроводниках значения  $\epsilon_1^o$  и  $\epsilon_1^\alpha$ , определенные из активационных участков зависимостей  $\ln\rho(1/T)$  и  $\alpha(1/T)$ , должны существенно отличаться: значения  $\epsilon_1^o$  дают энергетический зазор между уровнями Ферми и протекания, а  $\epsilon_1^\alpha$  — значение амплитуды флуктуации зон непрерывных энергий. В свою очередь значения энергий активации  $\epsilon_3^o$  и  $\epsilon_3^\alpha$  соответственно соизмеримы с заполненностью мелкомасштабной флуктуации (глубиной электронной капли [10]) и ее амплитудой.

Значение  $\epsilon_1^o(x=0) = 28.9$  мэВ указывает на отделенность уровня Ферми от уровня протекания зоны проводимости, о чем свидетельствует отрицательный знак коэффициента термоэдс. Введение наименьшей в эксперименте концентрации примеси Y отдаляет  $\epsilon_F$  от уровня протекания зоны проводимости. Значение  $\epsilon_1^o(x=0.02)$  отражает расположение уровня Ферми в полупроводнике, близком к состоянию полной компенсации. Однако в данном образце имеет место незначительная перекомпенсация акцепторной примесью, о чем свидетельствуют положительные значения коэффициента термоэдс  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ ,  $x=0.02$ . В таком случае значения  $\epsilon_1^o(x=0.02) = 61.8$  мэВ показывают отдаленность  $\epsilon_F$  от уровня протекания валентной зоны. Резкий спад зависимости  $\epsilon_1^o(x)$  в диапазоне  $x=0.02-0.05$ , а также практически линейное уменьшение на участке  $x=0.05-0.2$  демонстрируют динамику движения уровня Ферми к уровню протекания валентной зоны  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ . Исходя из линейного характера зависимости  $\epsilon_1^o(x)$  на участке  $x=0.05-0.2$  (рис. 6) определена скорость дрейфа  $\epsilon_F$  в направлении уровня протекания валентной зоны:  $\Delta\epsilon_F/\Delta x = 1.1$  мэВ/ат%. Тот факт, что значения  $\epsilon_1^o(x)$  при  $x \geq 0.2$  равны нулю, свидетельствует о пересечении уровней Ферми и протекания валентной зоны. При этом в этих образцах на зависимостях  $\ln\rho(1/T)$  отсутствуют активационные участки (рис. 4).

Поведение  $\epsilon_1^\alpha(x)$  в полной мере согласуется с моделью Шкловского–Эфроса относительно энергетического состояния сильно легированного и компенсированного полупроводника [9,10]. Действительно, в полностью компенсированном полупроводнике амплитуда крупномасштабной флуктуации наибольшая, а уровень Ферми

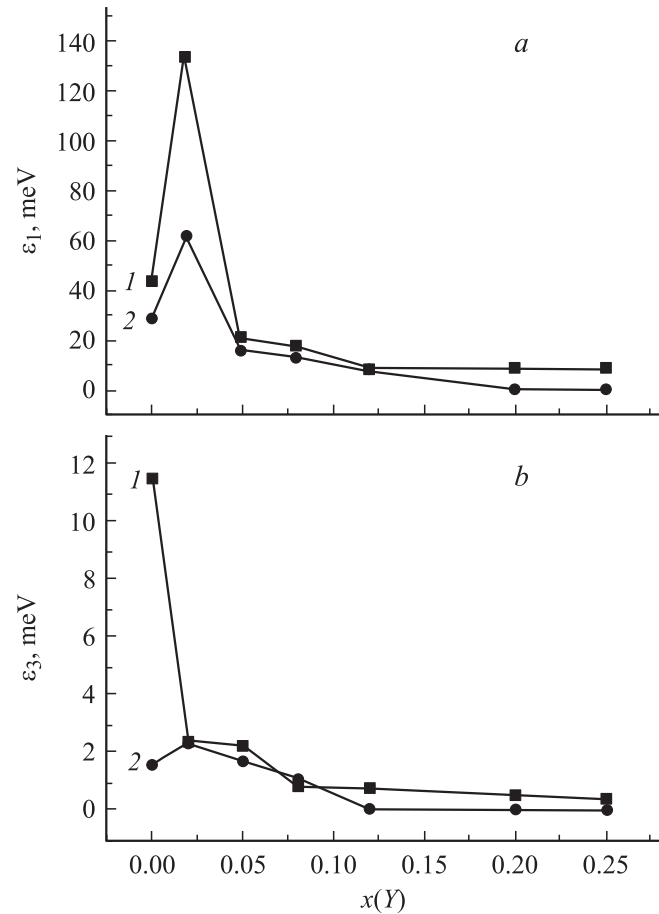


Рис. 6. Изменение значений энергий активации  $\epsilon_1^o$  и  $\epsilon_1^\alpha$  (a) и  $\epsilon_3^o$  и  $\epsilon_3^\alpha$  (b)  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ .

такого полупроводника располагается посередине запрещенной зоны. Как следует из рис. 6, максимальные значения  $\epsilon_1^\alpha(x)$  наблюдаются именно при концентрации  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ ,  $x=0.02$ , близкой к состоянию полной компенсации полупроводника. В случае полной компенсации, в соответствии с выводами работы [6], значения энергий активации  $\epsilon_1^o$  и  $\epsilon_1^\alpha$  совпадут. В нашем случае значения  $\epsilon_1^o(x=0.02) = 61.8$  мэВ и  $\epsilon_1^\alpha(x=0.02) = 133.4$  мэВ являются максимальными, однако существенно различаются. После перекомпенсации  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ ,  $x \geq 0.02$ , уменьшение значений  $\epsilon_1^\alpha(x)$  свидетельствует об упорядочении структуры и уменьшении амплитуды модуляции зон непрерывных энергий.

Из рис. 6 можем также сделать вывод, что имеет место корреляция в поведении зависимостей  $\epsilon_1^o(x)$  и  $\epsilon_1^\alpha(x)$   $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ , а также между значениями глубины потенциальной ямы мелкомасштабной флуктуации  $\epsilon_3^\alpha(x)$  и степенью заполнения этой потенциальной ямы, пропорциональной энергии прыжковой проводимости  $\epsilon_3^o(x)$ . Как только глубина потенциальной ямы становится меньше 0.78 мэВ ( $x=0.12$ ), дырки „залечивают“ мелкомасштабный рельеф валентной зоны, прыжковая проводимость отсутствует, имеет место только акти-

вация дырок с уровня Ферми на уровень протекания валентной зоны.

## 5. Заключение

Таким образом, результаты экспериментальных исследований и расчета влияния акцепторной примеси Y на структурные, энергетические и электрокинетические характеристики интерметаллического полупроводника *n*-ZrNiSn находятся в полном соответствии, свидетельствуют о сложных структурных преобразованиях, приводящих как к генерации, так и „залечиванию“ структурных дефектов в зависимости от соотношения атомных радиусов атомов основной матрицы и примеси и определяющих в конечном итоге реализацию нескольких механизмов токопереноса сильно легированных и компенсированных интерметаллических полупроводников.

Работа выполнена в рамках грантов Национальной академии наук Украины (№ 0106U000594) и Министерства образования и науки Украины (№ 0108U000333).

## Список литературы

- [1] T.M. Tritt, M.A. Subramanian. *MRS Bulletin*, **31** (3), 188 (2006).
- [2] G.S. Nolas, J. Sharp, H.J. Goldshmid. *Thermoelectrics. Basic Principle and New Materials Developments* (N.Y., Springer, 2001).
- [3] Л.И. Анатычук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства* (Киев, Наук. думка, 1979).
- [4] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) [Пер. с англ.: N.F. Mott, E.A. Davis. *Electron processis in non-crystalline materials* (Oxford, Clarendon Press, 1979)].
- [5] Р.В. Сколоздра. *Станиды переходных и редкоземельных элементов* (Львов, Свит, 1993).
- [6] В.А. Ромака, Ю.В. Стаднык, В.В. Ромака, D. Fruchart, Ю.К. Гореленко, В.Ф. Чекурин, А.М. Горынь. *ФТП*, **41** (9), 1059 (2007).
- [7] В.А. Ромака, Ю.В. Стаднык, Л.Г. Аксельруд, В.В. Ромака, D. Fruchart, В.Н. Давыдов, Ю.К. Гореленко. *ФТП*, **42** (7), 769 (2008).
- [8] В.А. Ромака, D. Fruchart, В.В. Ромака, Е.К. Нлил, Ю.В. Стаднык, Ю.К. Гореленко, Л.Г. Аксельруд. *ФТП*, **43** (1), 11 (2009).
- [9] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *ЖЭТФ*, **61**, 816 (1971).
- [10] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *ЖЭТФ*, **62**, 1156 (1972).
- [11] В.А. Ромака, Ю.В. Стаднык, D. Fruchart, Л.П. Ромака, А.М. Горынь, Ю.К. Гореленко, Т.И. Доминюк. *ФТП*, **43** (3), 297 (2009).
- [12] M. Schroter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy. *Phys. Rev. B*, **52**, 188 (1995).
- [13] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* (N.Y., Springer, 2005).
- [14] Yu.V. Stadnyk, V.A. Romaka, Yu.K. Gorelenko, L.P. Romaka, D. Fruchart, V.F. Chekurin. *J. Alloys Comp.*, **400**, 29 (2005).

[15] V. Romaka, E.K. Hlil, A. Horyn. *Abstracts 16th Int. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements* (Dresden, Germany, 2008) p. 251.

[16] S. Ögut, K.M. Rabe. *Phys. Rev. B*, **51** (16), 10443 (1995).

Редактор Л.В. Беляков

## Features of mechanisms of generation and regeneration of structural defects in the heavy doped intermetallic semiconductor *n*-ZrNiSn

V.A. Romaka<sup>\*+</sup>, E.K. Hlil<sup>\*</sup>, Ya.V. Skolozdra<sup>+</sup>, P. Rogl<sup>^</sup>, Ю.В. Стаднык<sup>≠</sup>, L.P. Romaka<sup>≠</sup>, A.M. Goryn<sup>≠</sup>

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

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

• Institut Neel, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble, France

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

≠ Ivan Franko Iviv National University, 79005 Lviv, Ukraine

**Abstract** Crystal structure, density of electron states, electrotransport characteristics of the heavy Y impurity, doped ZrNiXn intermetallic semiconductor ( $N_A^Y \approx 3.8 \cdot 10^{20} - 4.8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) were investigated in the 80–380 K temperature range. The dependence between the impurity concentration and amplitude of the large-scale fluctuation, and also between the occupation degree by the charge carriers of the potential well of the low-scale fluctuation (i.e. its fine structure). The data were discussed in the framework of heavy doped and compensated semiconductor model by Shklowsky–Efros.