

## Особенности проводимости интерметаллического полупроводника $n$ -ZrNiSn, сильно легированного донорной примесью Bi

© В.А. Ромака<sup>\*†¶</sup>, Р. Rogl<sup>×</sup>, Ю.В. Стаднык<sup>\*</sup>, Е.К. Нил<sup>‡</sup>, В.В. Ромака<sup>+</sup>, А.М. Горынь<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, A-1090 Вена, Австрия

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

<sup>‡</sup> Институт Нееля Национального центра научных исследований, 38042 Гренобль, Франция

(Получена 21 ноября 2011 г. Принята к печати 28 ноября 2011 г.)

Исследованы кристаллическая структура, распределение электронной плотности, энергетические, кинетические и магнитные характеристики интерметаллического полупроводника  $n$ -ZrNiSn, сильно легированного донорной примесью Bi в диапазоне:  $T = 80\text{--}400\text{ K}$ ,  $N_D^{\text{Bi}} \approx 9.5 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.005$ )– $1.9 \cdot 10^{21}\text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.10$ );  $H \leq 0.5\text{ Тл}$ . Установлено, что такое легирование генерирует в кристалле два типа структурных дефектов донорной природы, которые проявляются как на зависимости изменения параметра элементарной ячейки  $a(x)$ , так и на температурной зависимости удельного сопротивления  $\ln \rho(1/T)$  ZrNiSn $_{1-x}$ Bi $_x$ ,  $x = 0.005$ . Показано, что ZrNiSn $_{1-x}$ Bi $_x$  является новым и перспективным термоэлектрическим материалом, который по эффективности преобразования тепловой энергии в электрическую намного превышает  $n$ -ZrNiSn. Обсуждение результатов ведется в рамках модели сильно легированного и компенсированного полупроводника Шкловского–Эфроса.

### 1. Введение

Интерметаллический полупроводник  $n$ -ZrNiSn входит в круг термоэлектрических материалов, которые интенсивно исследуются на предмет использования в процессе преобразования тепловой энергии в электрическую, что позволит сделать этот процесс экономически оправданным [1,2]. Оптимизация параметров полупроводника осуществляется путем его сильного легирования, а в работе [3] были сформулированы условия такого легирования, приводящие к получению максимальных значений коэффициента термоэлектрической мощности  $Z^*$  ( $Z^* = \alpha^2 \sigma$ , где  $\alpha$  — коэффициент термоэдс,  $\sigma$  — проводимость полупроводника).

Исследования особенностей структурных, энергетических, электрокинетических и магнитных свойств  $n$ -ZrNiSn, сильно легированного примесными атомами редкоземельных металлов R (R = Nd, Dy, Ho, Tm, Lu, Y, Sc) [4], переходных  $3d$ - (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) [5] и  $4d$ - (Nb, Mo) [6] металлов, а также  $5p$ -элементов (In, Sb) [7], позволили выявить закономерности в изменении фундаментальных параметров сильно легированного и сильно компенсированного полупроводника (СЛСКП) [8,9]. В частности, удалось установить, что кристаллическая структура нелегированного полупроводника  $n$ -ZrNiSn является неупорядоченной — кристаллографическая позиция атомов Zr ( $4d^2 5s^2$ ) на  $\sim 1$  ат% занята атомами Ni ( $3d^8 4s^2$ ), что генерирует в кристалле структурные дефекты донорной природы и объясняет

механизм его „априорного сильного легирования“ донорной примесью.

В случае легирования  $n$ -ZrNiSn атомами редкоземельных металлов путем замещения атомов Zr в кристалле генерируются структурные дефекты акцепторной природы, что позволяет плавно изменять степень компенсации полупроводника. В работе [4] была выявлена взаимосвязь структурных изменений СЛСКП и перехода диэлектрик–металл (переход Андерсона) [10], а также был сформулирован критерий растворимости атомов редкоземельных металлов в структуре соединения ZrNiSn. Кроме того, введение в структуру соединения ZrNiSn атомов редкоземельных металлов приводило к упорядочению его кристаллической структуры — атомы меньшего размера, чем Ni ( $r_{\text{Ni}} = 0.125\text{ нм}$ ), возвращались из кристаллографической позиции Zr ( $r_{\text{Zr}} = 0.160\text{ нм}$ ) в собственную кристаллографическую позицию, что сопровождалось резким увеличением значений параметра элементарной ячейки  $a(x)$  для Zr $_{1-x}$ R $_x$ NiSn [4].

Упорядоченность кристаллической структуры полупроводника значительно упрощала расчет его электронной структуры из-за однозначности расположения атомов в узлах кристаллической решетки, а результаты расчета были адекватны экспериментальным исследованиям электрофизических и магнитных свойств. В то же время в случае легирования  $n$ -ZrNiSn атомами In ( $5s^2 5p^1$ ) путем замещения атомов Sn ( $5s^2 5p^2$ ) не происходило упорядочения кристаллической структуры ZrNiSn $_{1-x}$ In $_x$  и практически все кристаллографические позиции были

¶ E-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

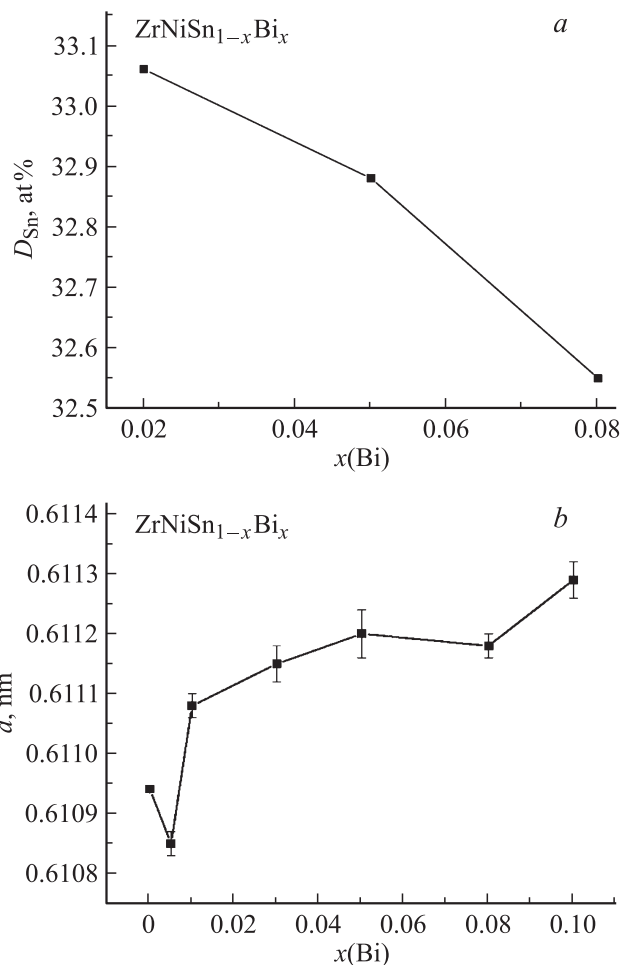
заполнены статистической смесью различных сортов атомов, в частности атомами наименьшего размера Ni. Как результат, введение наименьших концентраций примесных атомов In ( $r_{\text{In}} = 0.166$  нм) приводило к резкому уменьшению значений параметра элементарной ячейки, несмотря на то что атомный радиус In незначительно превышает таковой в Sn ( $r_{\text{Sn}} = 0.162$  нм) [6,7]. Такая, на первый взгляд, несогласованность с расположением атомов в элементарной ячейке  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{In}_x$  не позволяла адекватно выбрать ячейку Вигнера–Зейтца для расчета электронной структуры полупроводника. С другой стороны, сопоставление экспериментальных результатов электрофизических и магнитных исследований легированного полупроводника с различными вариантами расчета его электронной структуры, выполненные для различных вариантов расположения атомов в элементарной ячейке  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{In}_x$ , позволило выбрать такой вариант, который в наибольшей степени соответствовал результатам эксперимента. Так был разработан метод оптимизации модели кристаллической структуры полупроводника на основе результатов расчета электронной структуры и физических свойств [6], позволяющий получить информацию о структуре вещества, недоступную для существующих в настоящее время методов.

В предложенной работе мы покажем, что легирование  $n$ -ZrNiSn примесью Bi ( $6s^26p^2$ ) генерирует в кристалле структурные дефекты донорной природы двух разных сортов, что вызывает дрейф уровня Ферми в направлении зоны проводимости с последующим ее пересечением (переход Андерсона [10]). Такое легирование полупроводника позволяет реализовать условия возникновения максимальных значений коэффициента термоэлектрической мощности  $Z^*$  [3], а его значения в синтезированном термоэлектрическом материале  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$  значительно превосходят таковые в  $n$ -ZrNiSn.

Исследовались кристаллическая структура, распределения электронной плотности (DOS), электрокинетические, магнитные и энергетические характеристики  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ . Измерялись температурные, концентрационные и полевые зависимости удельного сопротивления ( $\rho$ ), коэффициента термоэдс ( $\alpha$ ), магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) в интервалах:  $T = 80\text{--}400$  К,  $N_D^{\text{Bi}} \approx 9.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.005$ )– $1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.10$ ),  $H \leq 0.5$  Тл. Методики получения образцов, их структурные, электрокинетические и магнитные исследования, расчет DOS в рамках метода KKR-CPA-LDA даны в работе [16].

## 2. Исследования кристаллической структуры $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$

Для прецизионного уточнения величины периодов кристаллической решетки  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$  и установления кристаллографических параметров: координат атомов, тепловых параметров, занятости кристаллографических



**Рис. 1.** Изменение значений концентрации атомов Sn на поверхности и сколах образцов (a) и параметра элементарной ячейки  $a(x)$  для  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$  (b).

позиций — использовались массивы данных, полученные как методами порошка с пошаговой регистрацией интенсивности брэгговских отражений при наличии эталона Ge (дифрактометр Guinier–Huber image plate system,  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение;  $8^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ ), так и монокристалла (дифрактометр Enraf–Nonius CAD-4,  $\text{MoK}\alpha$ -излучение). Расчеты, связанные с расшифровкой и уточнением кристаллической структуры, выполнены при помощи пакета программ WinCSD [11]. Фазовый и химический составы образцов контролировались с помощью электронной микроскопии и микрозондового анализа (сканирующий электронный микроскоп JEOL-840A).

Рентгеновские фазовый и структурный анализы показали, что исследуемые образцы  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$  являются однофазными (структурный тип  $\text{MgAgAs}$ , кубическая сингония, пространственная группа  $F43m$ ), а кристаллическая структура упорядочена. Экспериментальным свидетельством того, что в  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$  имеет место прогнозируемое замещение атомов Sn ( $5s^25p^2$ ) на атомы Bi ( $6s^26p^2$ ), служат результаты измерения концентрации атомов Sn на поверхности и сколах образцов

(рис. 1, а). Такое замещение, кроме прочего, приводит к генерированию в полупроводнике электронного типа проводимости ( $n$ -ZrNiSn) из-за структурных дефектов донорной природы.

Исходя из изложенного выше — упорядоченности кристаллической структуры  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  и замещения атомов Sn атомами Bi, следовало ожидать монотонного увеличения значений параметра элементарной ячейки  $a(x)$ , поскольку атомный радиус Bi ( $r_{Bi} = 0.170$  нм) превышает таковой у Sn. Однако, как следует из рис. 1, б, введение в структуру соединения ZrNiSn наименьших концентраций атомов Bi ( $x = 0.005$ ) приводит к резкому уменьшению значений периода элементарной ячейки  $a(x)$ . Полученный результат изменения  $a(x)$  для образца  $ZrNiSn_{0.995}Bi_{0.005}$  многократно перепроверялся, поскольку его невозможно объяснить одноактным замещением атомов Sn атомами Bi. Очевидно, что аппаратная точность структурных и концентрационных исследований находится за пределами концентрации введенной примеси  $x = 0.005$ . Этот результат позволяет усомниться в выводе об упорядоченности кристаллической структуры образца  $ZrNiSn_{0.995}Bi_{0.005}$ . При концентрациях примеси Bi, отвечающих составам  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ , при  $x > 0.005$ , значения  $a(x)$  прогнозировано монотонно увеличиваются (рис. 1, б), а упорядоченность структуры полупроводника не вызывает сомнений.

Тот факт, что значения атомных радиусов элементов Zr, Sn и Bi близки, говорит о том, что гипотетическое занятие примесными атомами Bi еще и кристаллографических позиций Zr или (и) Ni привело бы к увеличению значений  $a(x)$   $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ , но никак не к их уменьшению. Экспериментально наблюдаемое уменьшение значений параметра элементарной ячейки  $ZrNiSn_{0.995}Bi_{0.005}$  возможно лишь при занятии атомами наименьшего размера Ni кристаллографических позиций атомов Zr или (и) Sn. Такое замещение в обоих случаях будет генерировать в кристалле структурные дефекты донорной природы, отличающиеся от таковых при замещении атомов Sn на Bi. В таком случае на температурных зависимостях удельного сопротивления  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  мы вправе ожидать проявления двух примесных донорных уровней, природа которых оговорена выше. Забегая вперед, можем отметить, что данное предположение нашло свое экспериментальное подтверждение, но об этом далее.

Из результатов структурных исследований  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  также следует, что межатомные расстояния Ni–Sn(Bi), Zr–Sn(Bi) и Ni–Zr являются меньшими, чем сумма соответствующих атомных радиусов, указывая на наличие ковалентной составляющей в химической связи, свойственной полупроводникам. Так, при увеличении концентрации примесных атомов Bi значения относительного сокращения расстояния между атомами Ni–Sn(Bi) и Zr–Sn(Bi) незначительно увеличиваются с 6.2 ( $x = 0$ ) до 6.5% ( $x = 0.10$ ) и с 3.9 ( $x = 0$ ) до 4.2% ( $x = 0.10$ ) соответственно. При этом относительное сокращение межатомного расстояния Ni–Zr практически

не изменяется и составляет 6.9%. Можем констатировать, что легирование  $n$ -ZrNiSn атомами Bi приводит к незначительной деформации кристалла. В то же время введение в структуру полупроводника атомов редкоземельных металлов [4,6], генерирующих в кристалле дефекты акцепторной природы, приводило при таких же концентрациях примеси к более существенной деформации кристаллической решетки  $Zr_{1-x}R_xNiSn$ . Так, значения относительного сокращения расстояния между атомами Ni–Sn уменьшались с 6.2 ( $x = 0$ ) до 5.8% ( $x = 0.10$ ), а между атомами Zr(R)–Sn и Ni–Zr увеличивались с 3.9 ( $x = 0$ ) до 4.2% ( $x = 0.10$ ) и с 6.9 ( $x = 0$ ) до 7.2% ( $x = 0.10$ ) соответственно.

Здесь мы подходим ко второму, на первый взгляд, нелогичному выводу. Несмотря на то, что степень деформации кристаллической решетки в случае введения в полупроводник  $n$ -ZrNiSn примесных атомов R превышает таковую для случая введения атомов Bi, количество введенной примеси R в структуру полупроводника ZrNiSn, не приводящей к ее разрушению, в 3.5–5 раз превосходит таковую для атомов Bi. Так, предел существования твердых растворов  $Zr_{1-x}R_xNiSn$  находится в диапазоне концентраций  $0.35(Nd) < x < 0.5(Lu)$ , а предел существования твердого раствора  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  ограничен концентрацией  $x \leq 0.10$ . Объяснение данного факта лежит в плоскости особенностей структуры кристаллов типа MgAgAs, а определяющая роль в „регулировании“ химических связей (устойчивости структуры) принадлежит подрешетке As. Не вдаваясь в подробности, о чем детально можно ознакомиться в работе [6], отметим, что определяющая роль в устойчивости структуры соединения ZrNiSn принадлежит подрешетке олова, из атомов которой образованы тетраэдрический и октаэдрический каркасы вокруг атомов Ni и Zr соответственно. Замещая атомы Sn атомами Bi, мы тем самым ослабляем эффективное перекрытие атомных орбиталей соответствующих элементов ( $sp^3$ - и  $sd^3$ -гибридизации атомов Sn с атомами Ni и Zr соответственно), т. е. уменьшаем ковалентную составляющую химической связи, одновременно увеличивая ее металлическую составляющую. Уменьшение доли направленных ковалентных связей в  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  при увеличении концентрации примесных атомов Bi понижает устойчивость кристаллической структуры полупроводника. Таким образом, легирование  $n$ -ZrNiSn донорной примесью Bi приведет к увеличению проводимости, что несомненно должно найти свое подтверждение при расчетах электронной структуры и физических исследованиях  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ .

### 3. Исследования распределения электронной плотности $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$

Для прогнозирования поведения уровня Ферми, ширины запрещенной зоны, электрокинетических и магнитных характеристик интерметаллического полупроводника  $n$ -ZrNiSn, легированного примесью Bi, осуществлен

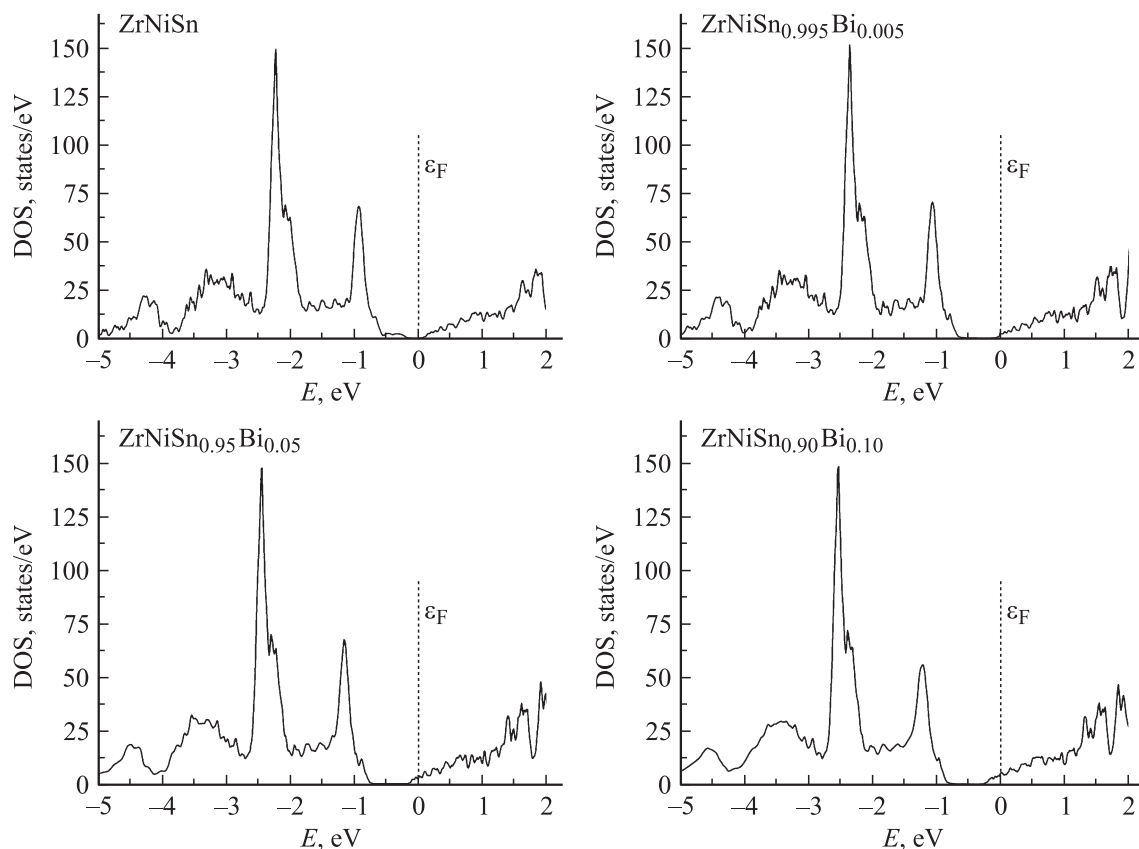


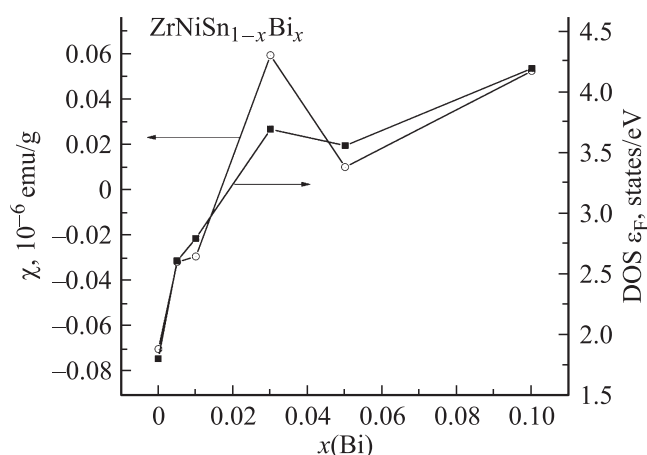
Рис. 2. Распределение электронной плотности (DOS) для  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ .

расчет распределения электронной плотности (DOS) (рис. 2) и зонного спектра для направлений симметрии  $\Gamma$ –К зоны Бриллюэна. Учитывая тот факт, что при концентрациях примеси Bi, соответствующих составам  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ ,  $x > 0.005$ , кристаллическая структура полупроводника упорядочена, расчеты проведены для случаев упорядоченной кристаллической структуры, а для ZrNiSn [4] и  $ZrNiSn_{0.995}Bi_{0.005}$  — для вариантов неупорядоченной структуры.

Замещение атомов Sn на Bi не изменяет наблюдаемую форму распределения электронной плотности в соответствии с гибридизацией между всеми элементами. Легирование  $n$ -ZrNiSn донорной примесью Bi сопровождается дрейфом уровня Ферми  $\epsilon_F$  в направлении зоны проводимости. При определенных концентрациях атомов Bi уровень Ферми пересечет дно зоны проводимости — реализуется переход диэлектрик–металл (переход Андерсона) [10]. Поскольку в  $n$ -ZrNiSn уровень Ферми фиксирован примесным донорным уровнем, а значение энергии активации из донорного уровня на уровень протекания зоны проводимости составляет  $\epsilon_1^0 = 28.9$  мэВ, при легировании полупроводника донорной примесью Bi значения энергии активации  $\epsilon_1^0$ , экспериментально измеряемые из активационных участков температурных зависимостей удельного сопротивления  $\ln \rho(1/T)$ , должны уменьшаться.

Исходя из того, что в  $n$ -ZrNiSn электроны являются основными носителями тока, чему соответствуют отрицательные значения коэффициента термоэдс, то и в  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  значения коэффициента термоэдс знак не поменяют. При этом должно наблюдаться значительное увеличение проводимости полупроводника из-за увеличения концентрации свободных электронов, поставляемых в зону путем активации из примесного донорного уровня (до температур перехода Андерсона). При концентрациях примеси Bi, когда уровень Ферми пересечет уровень протекания зоны проводимости  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ , дополнительной температуры для ионизации доноров не потребуется. В данном контексте необходимо отметить, что при концентрациях примеси Bi, приводящих к реализации в  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  перехода проводимости диэлектрик–металл, будут выполняться условия получения максимальных значений коэффициента термоэлектрической мощности  $Z^*$  [3]. Последнее делает данный полупроводниковый твердый раствор  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  перспективным термоэлектрическим материалом с высокой эффективностью преобразования тепловой энергии в электрическую.

Экспериментальные результаты исследования полевых и температурных зависимостей магнитной восприимчивости  $\chi$   $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  подтверждают вывод об изменении электронного состояния полупровод-



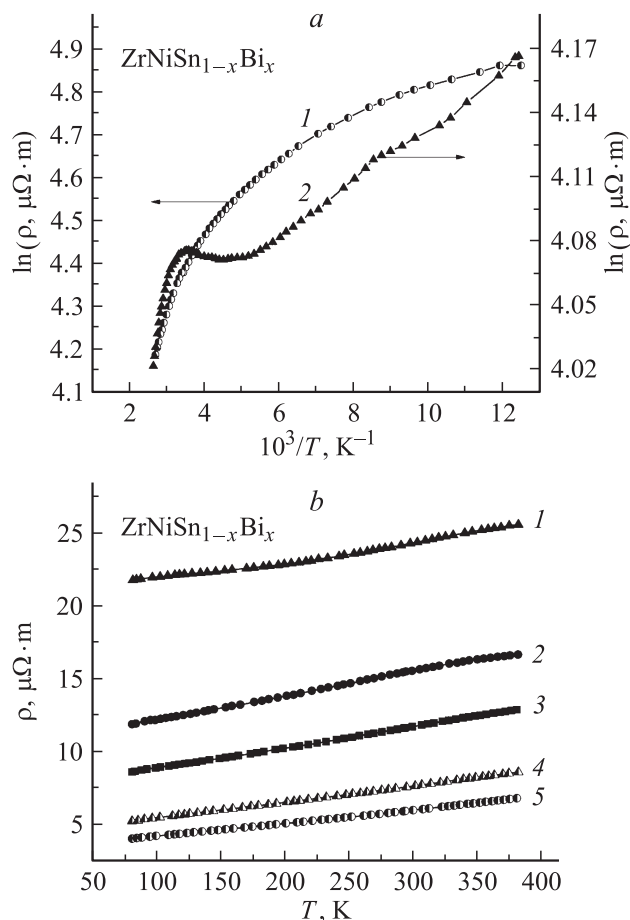
**Рис. 3.** Изменение значений магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) и плотности состояний на уровне Ферми  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ .

ника. Известно, что интерметаллический полупроводник  $n\text{-ZrNiSn}$  является слабым диамагнетиком ( $\chi = -0.07 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ ) [6]. Введение незначительных концентраций атомов Bi сопровождается изменением магнитного состояния полупроводника — от слабого диамагнетика до парамагнетика Паули (рис. 3). В таком случае магнитная восприимчивость  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$  будет определяться магнитной восприимчивостью основных носителей тока, в частности их концентрацией  $n$  (для парамагнетика Паули  $\chi \propto n$ ). Принимая во внимание, что примесь Bi генерирует в кристалле  $n\text{-ZrNiSn}$  структурные дефекты донорной природы, что приводит к увеличению концентрации свободных электронов, то подобным образом должны изменяться значения магнитной восприимчивости  $\chi$   $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ . На рис. 3 приведены результаты экспериментальных измерений значений  $\chi(x)$  при  $T = 300 \text{ К}$  и напряженности магнитного поля  $H = 0.5 \text{ Тл}$ , а также расчетные значения плотности состояний на уровне Ферми  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ . Из представленных результатов можем заключить, что зависимости изменяются практически по одному закону.

Таким образом, результаты расчета распределения электронной плотности  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ , выполненные на основе предложенных моделей кристаллической структуры полупроводника, указывают на их адекватность реальному состоянию вещества. Кроме того, легирование  $n\text{-ZrNiSn}$  донорной примесью Bi позволяет прогнозировать получение термоэлектрического материала с высокими значениями коэффициента термоэлектрической мощности  $Z^*$ , поскольку такое легирование приводит к ситуации, когда значения коэффициента термоэде еще значительны, а значения проводимости  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$  уже значительны [3], что реализуется в момент пересечения уровнем Ферми дна зоны проводимости полупроводника [10].

#### 4. Исследование электрокинетических свойств $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$

На рис. 4 приведены температурные зависимости удельного сопротивления ( $\rho$ )  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ . Из рис. 4, а следует, что изменение значений  $\ln \rho(1/T)$  для  $n\text{-ZrNiSn}$  является типичным для легированных полупроводников с присущими низко- и высокотемпературными активационными участками. Так, в нелегированном примесью Bi полупроводнике  $n\text{-ZrNiSn}$  уровень Ферми  $\epsilon_F$  расположен в запрещенной зоне на глубине  $28.9 \text{ мэВ}$  от уровня протекания зоны проводимости [6]. В таком случае, при увеличении температуры, при энергиях, которые будут большими или равными значению глубины залегания уровня Ферми, будет происходить заброс электронов из примесного донорного уровня на уровень протекания зоны проводимости. Именно этот процесс приводит к появлению высокотемпературного активационного участка на зависимости  $\ln \rho(1/T)$   $n\text{-ZrNiSn}$  (рис. 4, а) [6,10]. В то же время наличие низкотемпературного активационного участка свидетельствует о наличии прыжкового



**Рис. 4.** Температурные зависимости удельного сопротивления ( $\rho$ )  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ ; а: 1 —  $x = 0$ , 2 —  $x = 0.005$ ; б: 1 —  $x = 0.01$ , 2 —  $x = 0.03$ , 3 —  $x = 0.05$ , 4 —  $x = 0.08$ , 5 —  $x = 0.10$ .

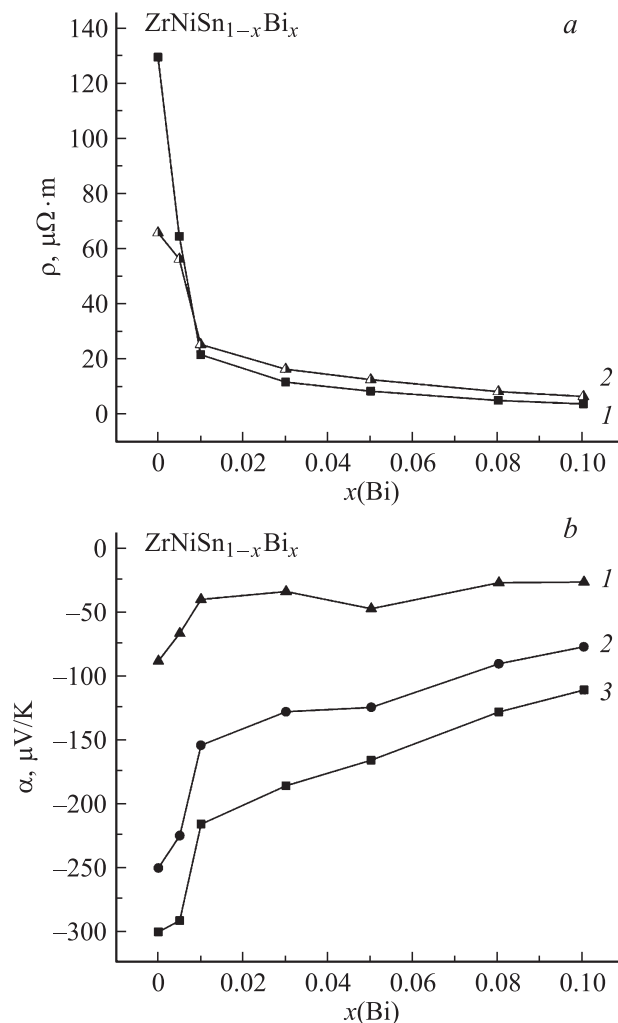
механизма переноса заряда по локализованным состояниям полупроводника [6,10].

Введение в полупроводник  $n\text{-ZrNiSn}$  наименьшей концентрации донорной примеси Bi, что соответствует составу  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ ,  $x = 0.005$ , приводит к радикальному изменению поведения зависимости  $\ln\rho(1/T)$  (рис. 4, *a*), на которой присутствуют три различных участка, два из которых активационные, что указывает на изменение энергетических состояний в запрещенной зоне полупроводника. Так, при низких температурах активационный участок появляется вследствие заброса электронов из мелкого примесного донорного уровня (зоны), глубина залегания которого составляет  $\varepsilon_1^0 = 1.3$  мэВ. Далее, при промежуточных температурах на зависимости  $\ln\rho(1/T)$  имеет место плато с незначительной впадиной, что может трактоваться как истощение мелкого примесного донорного уровня — все доноры данного примесного уровня ионизированы, а механизм рассеяния электронов при этих температурах более существенно влияет на изменение значений удельного сопротивления, нежели концентрационная составляющая. При высоких температурах активационный участок на зависимости  $\ln\rho(1/T)$  появляется вследствие заброса электронов на уровень протекания зоны проводимости из другого примесного донорного уровня, лежащего на глубине  $\varepsilon_1^0 = 11.5$  мэВ от уровня протекания.

Таким образом, исходя из представленных экспериментальных результатов температурной зависимости удельного сопротивления  $\ln\rho(1/T)$   $\text{ZrNiSn}_{0.995}\text{Bi}_{0.005}$  можем констатировать обнаружение двух активационных участка, возникающих предположительно вследствие активации электронов на уровень протекания зоны проводимости с двух различных примесных донорных уровней. Сделанное предположение выглядит логичным, если вспомнить результаты структурных исследований образца  $\text{ZrNiSn}_{0.995}\text{Bi}_{0.005}$ . Исходя из геометрических соображений, резкое уменьшение значений параметра элементарной ячейки для  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ ,  $x = 0.005$  (рис. 1, *b*) возможно лишь при занятии атомами наименьшего размера Ni кристаллографических позиций атомов Zr или (и) Sn. Отметим, что в обоих случаях занятия атомами Ni кристаллографических позиций Zr или (и) Sn в кристалле генерируются структурные дефекты донорной природы, отличающиеся от таковых при замещении Sn на Bi. Мы считаем, что этот эффект проявил себя на зависимости  $\ln\rho(1/T)$   $\text{ZrNiSn}_{0.995}\text{Bi}_{0.005}$ .

При больших концентрациях примесных атомов Bi, что соответствует составам  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ ,  $x \geq 0.01$ , активационные участки на температурных зависимостях удельного сопротивления пропадают, а проводимость носит металлический характер (рис. 4, *b*). Последнее указывает на то, что уровень Ферми пересек уровень протекания зоны проводимости — реализовался переход проводимости диэлектрик–металл, предсказанный расчетами DOS  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ .

Пересечение уровнем Ферми уровня протекания зоны проводимости сопровождается, по совершен-



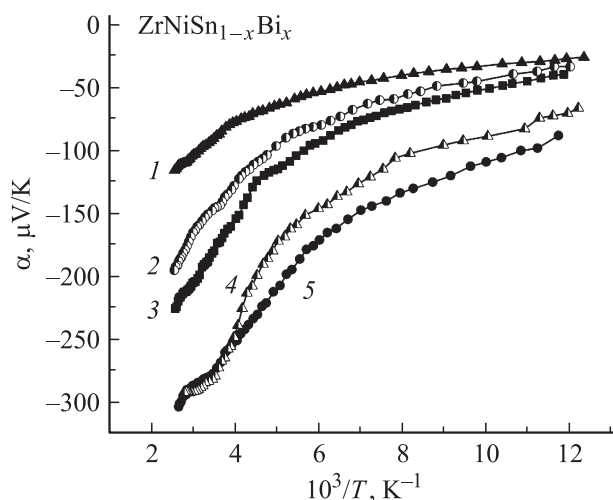
**Рис. 5.** Изменение значений удельного сопротивления ( $\rho$ ) *a*: и коэффициента термоэдс ( $\alpha$ ) *b*:  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$  при различных температурах  $T$ , К: *a*: 1 — 80, 2 — 380; *b*: 1 — 80, 2 — 250, 3 — 380.

но понятным причинам и по обговоренному выше механизму, уменьшением значений удельного сопротивления  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$  (рис. 5, *a*), например при 80 К, от значений  $\rho(x=0) = 129.1$  до значений  $\rho(x=0.02) = 20.9$  мкОм · м.

Экспериментальным доказательством того, что примесные атомы Bi генерируют в полупроводнике появление донорных уровней, является отрицательный знак коэффициента термоэдс  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$  (рис. 5, *b*, 6) во всем исследованном диапазоне концентраций примеси и при всех температурах. Из высоко- и низкотемпературных активационных участков зависимостей  $\alpha(1/T)$   $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$  (рис. 6) определены усредненные значения амплитуды крупномасштабной флуктуации зон непрерывных энергий ( $\varepsilon_1^0$ ) и потенциальной ямы мелкомасштабной флуктуации ( $\varepsilon_3^0$ ) (см. таблицу). Мы прогнозировали, что введение в сильно легированный и компенсированный полупроводник электронного типа прово-

Изменение значений энергий активации  $\varepsilon_1^\alpha$ ,  $\varepsilon_3^\alpha$  и коэффициента термоэлектрической мощности  $Z^*$   $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ 

x	$N_D, \text{см}^{-3}$	$\varepsilon_1^\alpha, \text{мэВ}$	$\varepsilon_3^\alpha, \text{мэВ}$	$Z^*, \text{мкВт} \cdot \text{К}^{-2} \cdot \text{см}^{-1}$			
				$T = 80 \text{ К}$	$T = 160 \text{ К}$	$T = 250 \text{ К}$	$T = 380 \text{ К}$
0	—	44.6	11.5	0.6	2.6	7.4	14.0
0.005	$9.5 \cdot 10^{19}$	50.3	6.4	0.7	3.0	9.1	15.2
0.01	$1.9 \cdot 10^{20}$	59.3	6.3	0.2	3.5	10.0	18.4
0.03	$5.7 \cdot 10^{20}$	56.2	5.7	1.0	4.0	11.0	21.1
0.08	$1.5 \cdot 10^{21}$	26.3	1.7	2.6	7.1	14.3	21.8
0.10	$1.9 \cdot 10^{21}$	24.1	2.8	1.4	3.3	12.0	19.7



**Рис. 6.** Температурные зависимости коэффициента термоэдс ( $\alpha$ )  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ : 1 —  $x = 0.1$ , 2 —  $x = 0.03$ , 3 —  $x = 0.01$ , 4 —  $x = 0.005$ , 5 —  $x = 0$ .

дмости  $n$ - $\text{ZrNiSn}$  донорной примеси должно привести к уменьшению степени компенсации полупроводника и, как результат, к уменьшению амплитуды крупномасштабной флуктуации [8,9]. Однако, как следует из таблицы, уменьшение значений  $\varepsilon_1^\alpha$  будет иметь место при концентрации примеси, соответствующей составам  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ ,  $x > 0.01$ . Можем также заключить, что наблюдается корреляция между значениями амплитуд крупномасштабной флуктуации и глубиной потенциальной ямы мелкомасштабной флуктуации.

Сделанное выше предположение, что реализация перехода проводимости диэлектрик–металл создаст условия, при которых значения коэффициента термоэдс еще значительны, а значения проводимости  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$  уже значительны, что должно привести к получению высоких значений коэффициента термоэлектрической мощности  $Z^*$  [3], подтверждается результатами в таблице.

## 5. Заключение

Таким образом, в результате проведенного комплекса исследований кристаллической структуры, энерге-

тического спектра, электрокинетических и магнитных характеристик интерметаллического полупроводника  $n$ - $\text{ZrNiSn}$ , сильно легированного донорной примесью  $\text{Bi}$ , было установлено:

— легирование полупроводника генерирует в кристалле два типа структурных дефектов донорной природы, которые проявляются как на зависимости изменения параметра элементарной ячейки  $a(x)$ , так и на температурной зависимости удельного сопротивления  $\ln \rho(1/T)$  для  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ ,  $x = 0.005$ ;

— прогнозирован и получен новый перспективный термоэлектрический материал  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ , который по эффективности преобразования тепловой энергии в электрическую намного превышает  $n$ - $\text{ZrNiSn}$ .

Работа выполнена в рамках грантов Национальной академии наук Украины (№ 0106U000594) и Министерства образования и науки, молодежи и спорта Украины (№ ДР 0111U001088).

## Список литературы

- [1] T.M. Tritt, M.A. Subramanian. *MRS Bulletin*, **31** (3), 188 (2006).
- [2] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G.P. Meisner. *Phys. Rev. B*, **59** (13), 8615 (1999).
- [3] Yu. Gorelenko, V.A. Romaka, Yu. Stadnyk et al. *25th Int. Conf. on Thermoelectrics. Proceeding ICT 2006* (Wien, Austria, 2006) p. 720.
- [4] В.А. Ромака, D. Fruchart, Е.К. Нлил и др. *ФТП*, **44** (3), 310 (2010).
- [5] В.А. Ромака, Ю.В. Стаднык, D. Fruchart и др. *ФТП*, **43** (3), 297 (2009).
- [6] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стаднык. *Интерметаллические полупроводники: свойства и применения* (Львов, Львовская политехника, 2011).
- [7] В.А. Ромака, Ю.В. Стаднык, В.В. Ромака и др. *ФТП*, **41** (9), 1059 (2007).
- [8] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *ЖЭТФ*, **61**, 816 (1971).
- [9] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *ЖЭТФ*, **62**, 1156 (1972).
- [10] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [11] L.G. Akselrud, Yu.N. Grin, P.Yu. Zavalii, V.K. Pecharsky, V.S. Fundamenskii. *Proc. 12th Eur. Crystallographic Meeting. Collected Abstract* (М., Наука, 1989) p. 155.

Редактор Т.А. Полянская

## Features of conduction in $n$ -ZrNiSn intermetallic semiconductor, heavily doped with Bi donor impurity

V.A. Romaka\*<sup>+</sup>, P. Rogl<sup>×</sup>, Yu.V. Stadnyk<sup>•</sup>, E.K. Hlil<sup>†</sup>,  
V.V. Romaka<sup>+</sup>, A.M. Horyn<sup>•</sup>

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

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

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

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

<sup>†</sup> Institut Néel, CNRS, BP 166,  
380042 Grenoble, France

**Abstract** The crystal structure, electron density distribution, electron energy state, electrokinetic and magnetic properties of  $n$ -ZrNiSn intermetallic semiconductor, strongly doped by Bi donor impurity in the following ranges:  $T = 80\text{--}400\text{ K}$ ,  $N_D^{\text{Bi}} \approx 9.5 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.005$ )– $1.9 \cdot 10^{21}\text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.10$ ),  $H \leq 0.5\text{ T}$ , were investigated. It was established that such doping in the crystal generates two types of structural defects with donor nature, which occur as in the concentration dependence unit cell parameter  $a(x)$ , and in the temperature dependence of resistivity  $\ln\rho(1/T)$  for  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$ ,  $x = 0.005$ . It was shown that  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Bi}_x$  is a new and promising thermoelectric material, which has efficiency of conversion of thermal energy into electrical energy much higher than  $n$ -ZrNiSn. Discussion of the results was carried out in the Shklovskii–Efros model of heavily doped and compensated semiconductor.