

Особенности механизмов проводимости полупроводника n -HfNiSn, сильно легированного акцепторной примесью Co

© В.А. Ромака^{*†}, Р. Рогл^{*}, Ю.В. Стаднык[×], В.В. Ромака⁺, Е.К. Нилл[‡],
В.Я. Крайовский⁺, 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

[•] Институт физической химии Венского университета,
А-1090 Вена, Австрия

[×] Львовский Национальный университет им. И. Франко,
79005 Львов, Украина

[‡] Институт Нееля Национального центра научных исследований,
38042 Гренобль, Франция

(Получена 30 января 2012 г. Принята к печати 14 февраля 2012 г.)

Исследованы кристаллическая структура, распределение электронной плотности, энергетические и кинетические характеристики полупроводника $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, сильно легированного акцепторной примесью Co в диапазонах: $T = 80\text{--}1620\text{ K}$ и N_A^{Co} от $9.5 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$ (при $x = 0.05$) до $7.6 \cdot 10^{21}\text{ см}^{-3}$ (при $x = 0.40$). Показано, что характер изменения значений энергии активации прыжковой проводимости $\varepsilon_3^p(x)$ и амплитуды модуляции зон непрерывных энергий $\varepsilon_1^a(x)$ обусловлен появлением источника доноров в полупроводнике дырочного типа проводимости $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$. Установлено, что легирование n -HfNiSn акцепторной примесью Co сопровождается изменением степени компенсации полупроводника из-за одновременного генерирования как структурных дефектов акцепторной природы при замещении атомов Ni атомами Co, так и донорной природы, при частичном занятии атомами Sn позиций атомов Ni. Обсуждение результатов ведется в рамках модели Шкловского–Эфроса сильно легированного и компенсированного полупроводника.

1. Введение

Представленной работой мы начинаем исследования нового класса термоэлектрических материалов, обладающих высокой эффективностью преобразования тепловой энергии в электрическую, а интерметаллический полупроводник n -HfNiSn будет основой для получения таких материалов. Полупроводник n -HfNiSn, как и ранее исследованные n -ZrNiSn и n -TiNiSn [1,2], кристаллизуется в структурном типе MgAgAs [3] (простр. группа $F\bar{4}3m$). Оптимизация параметров термоэлектрических материалов на основе n -ZrNiSn и n -TiNiSn для получения максимальных значений термоэлектрической добротности (эффективности преобразования тепловой энергии в электрическую) осуществлялась путем сильного легирования полупроводников [4].

Ранние исследования [5,6] гальваномагнитных характеристик n -HfNiSn в диапазоне $T = 1.6\text{--}300\text{ K}$ установили, что электроны являются главными носителями тока, а значит, в полупроводнике преобладают дефекты донорной природы неизвестного происхождения.

Исследование процессов сильного легирования n -ZrNiSn и n -TiNiSn атомами редкоземельных металлов, переходных $3d$ - и $4d$ -металлов, а также p -элементами позволило установить в каждом конкретном случае механизм генерации структурных дефектов донорной, акцепторной или нейтральной природы [7], так как кон-

центрация и тип дефектов в конечном итоге определяют свойства полупроводника [8]. Исследования показали, что механизм образования структурных дефектов в матрице базового полупроводника в значительной степени детерминирует механизм генерации новых дефектов при его сильном легировании чужеродными атомами. Так, было установлено, что кристаллическая структура соединений ZrNiSn и TiNiSn является неупорядоченной — кристаллографические позиции атомов Zr ($4d^25s^2$) на $\sim 1\text{ ат}\%$ и Ti ($3d^24s^2$) на $\sim 0.5\text{ ат}\%$ заняты атомами Ni ($3d^8s^2$), что генерирует в кристаллах структурные дефекты донорной природы и объясняет механизм их „априорного сильного легирования“.

Оказалось также, что при определенном способе легирования и типе примеси кристаллическая структура полупроводника может упорядочиваться, что влияет как на выбор метода расчета, так и на адекватность расчетных характеристик экспериментальным данным. Последнее в значительной степени зависит не столько от знаний о расположении атомов в элементарной ячейке полупроводника (из справочников), сколько от знаний о трансформации ячейки при частичной занятости определенной кристаллографической позиции тем или иным сортом атомов или их статистической смесью, либо их отсутствием (наличие вакансий). Как результат, была выявлена взаимосвязь структурных изменений сильно легированных и компенсированных полупроводников (СЛКП) и перехода проводимости диэлектрик–металл (переход Андерсона) [1].

[†] E-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

Таким образом, логично начать изучение условий получения новых термоэлектрических материалов на основе полупроводника n -HfNiSn с исследований его структурных, энергетических и электрокинетических характеристик, что значительно упростит понимание реакции полупроводника на сильное легирование, например, атомами Co. В предложенной работе приведены результаты таких исследований.

2. Методика исследований HfNi_{1-x}Co_xSn

Исследовалась кристаллическая структура, распределение электронной плотности (DOS), электрокинетические и энергетические характеристики HfNi_{1-x}Co_xSn. Методом рентгеноструктурного анализа получены значения периодов кристаллической решетки HfNi_{1-x}Co_xSn, $x = 0-0.40$ и установлены ее параметры: координаты атомов, тепловые параметры, занятость кристаллографических позиций [9]. Использовались массивы данных, полученные методами порошка с пошаговой регистрацией интенсивности брэгговских отражений (дифрактометр Guinier–Huber image plate system, CuK α_1 -излучение; $8^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$) и монокристалла (дифрактометр Enraf-Nonius CAD-4, MoK α -излучение). Расчеты, связанные с расшифровкой и уточнением кристаллической структуры HfNi_{1-x}Co_xSn, выполнены с использованием программы WinCSD [10]. Фазовый и химический составы образцов контролировались сканирующим электронным микроскопом JEOL-840A. Расчет DOS выполнен методом функций Грина (KKR-CPA-LDA, программы AkaiKKR [11] и Wien2k [12]). Изменялись температурные и концентрационные зависимости удельного сопротивления (ρ) и коэффициента термоэдс (α) HfNi_{1-x}Co_xSn в диапазонах: $T = 80-1620$ К и N_A^{Co} от $9.5 \cdot 10^{20}$ см⁻³ (при $x = 0.05$) до $7.6 \cdot 10^{21}$ см⁻³ (при $x = 0.40$).

3. Исследование кристаллической структуры HfNi_{1-x}Co_xSn

На первом этапе исследований анализировалась кристаллическая структура соединения HfNiSn и область его существования. Была синтезирована серия образцов, химические составы которых до ~ 2 ат% отличались от состава HfNiSn. Микронзондовый анализ показал, что составы образцов соответствовали исходным составам шихты. Рентгеноструктурные исследования образцов составов (Hf_{1-x}Ni_x)NiSn, $x \leq 0.01$, не выявили следов других фаз, кроме основной, что указывает на наличие протяженной (до 1 ат%) области существования HfNiSn вдоль концентрации Ni (твердый раствор внедрения (Hf_{1-x}Ni_x)NiSn). В упорядоченном варианте структуры соединения HfNiSn атомы Hf занимают правильную систему точек $4a(0, 0, 0)$, Ni — $4d(1/4, 1/4, 1/4)$, а Sn — $4c(1/2, 1/2, 1/2)$ [3]. Уточнение кристаллической структуры соединения HfNiSn методом порошка

с одновременным уточнением изотропных параметров атомного замещения и занятости кристаллографической позиции Hf(4a) показало, что наименьшее значение коэффициента несоответствия модели структуры и массива брэгговских отражений ($R_{Br} = 2.3\%$) получено для модели неупорядоченной кристаллической структуры, у которой позиция атомов Hf($5d^26s^2$) до ~ 1 ат% может быть занята атомами Ni($3d^84s^2$), что генерирует в полупроводнике структурные дефекты донорной природы и объясняет механизм его „априорного сильного легирования донорной примесью“.

Учитывая тот факт, что атомные радиусы Ni ($r_{Ni} = 0.1246$ нм) и Co ($r_{Co} = 0.1252$ нм) практически не различимы, ожидать информативного результата от рентгеноструктурных исследований образцов n -HfNiSn, легированных атомами Co($3d^74s^2$) путем замещения атомов Ni, не приходилось. Исследования лишь однозначно позволили установить их однородность и однофазность. Однако этот метод анализа даже при использовании современного оборудования не позволил установить механизм вхождения атомов Co в структуру полупроводника, т.е. определить, замещает ли Co только атомы Ni в его кристаллографической позиции или принимает также участие в иных структурных перестановках, генерирующих структурные дефекты. Поскольку атом Co имеет на один $3d$ -электрон меньше, чем атом Ni, замещение атомов Ni атомами Co в соединении HfNiSn генерирует в кристалле структурные дефекты акцепторной природы. В то же время, например, атомы Sn($4d^{10}5s^25p^2$), частично занимая кристаллографическую позицию Ni, будут генерировать структурные дефекты донорной природы. При этом необходимо помнить, что уже в нелегированном полупроводнике n -HfNiSn кристаллографическая позиция Hf до ~ 1 ат% может быть занята атомами Ni, что также генерирует структурные дефекты донорной природы.

Таким образом, прямой метод исследования кристаллической структуры полупроводника HfNi_{1-x}Co_xSn не позволил установить природу структурных дефектов, определяющих его свойства. Для установления такой природы мы применим предложенный в [7] метод оптимизации модели кристаллической структуры на основе результатов расчета электронного спектра и физических свойств полупроводника.

4. Исследование электрокинетических свойств HfNi_{1-x}Co_xSn

Температурные зависимости удельного сопротивления $\ln\rho(1/T)$ и коэффициента термоэдс $\alpha(1/T)$ для образцов HfNi_{1-x}Co_xSn, $x = 0-0.40$, приведены на рис. 1. Прежде чем перейти к анализу результатов, отметим особенность этого класса полупроводников. Так, многократный нагрев в вакууме образцов HfNi_{1-x}Co_xSn, $x = 0-0.40$, до $T = 1620$ К и последующее их охлаждение до температуры жидкого азота не приводило к появлению необратимых процессов, характерных для

полупроводников, что предопределяет его последующее широкое использование в качестве термоэлектрического материала.

Вначале рассмотрим нелегированный полупроводник n -HfNiSn. С интервалом в несколько лет были синтезированы две серии образцов n -HfNiSn (1 и 2), а результаты исследования одного из них (№ 1) представлены на рис. 1. Температурные зависимости $\ln \rho(1/T)$ и $\alpha(1/T)$ n -HfNiSn являются типичными для легированных полупроводников с высоко- и низкотемпературными активационными участками, свидетельствующими о наличии нескольких активационных механизмов проводимости. Учитывая отрицательный знак коэффициента термоэдс во всем температурном интервале, можем утверждать, что имеет место активация электронов из уровня Ферми (ϵ_F) на уровень протекания зоны проводимости (ϵ_1^0) и прыжки электронов (ϵ_3^0) по состояниям с энергиями, близкими к уровню Ферми [13,14].

Значения энергий активации ϵ_1^0 для обоих образцов, вычисленные из высокотемпературных активационных участков зависимостей $\ln \rho(1/T)$, оказались близкими: ϵ_1^0 (образец 1) = 145.9 мэВ и ϵ_1^0 (образец 2) = 148.6 мэВ. Близость значений ϵ_1^0 , а также то, что образцы n -HfNiSn синтезировались с интервалом в несколько лет, для приготовления которых использовались различные исходные компоненты, может свидетельствовать, что природа донорного уровня (зоны) не связана с энергетическим уровнем, созданным примесными атомами, а является проявлением *собственных структурных дефектов*.

Одновременно из высокотемпературных активационных участков зависимостей $\alpha(1/T)$ обоих образцов были вычислены значения энергий активации ϵ_1^α , которые, как показано в [15], пропорциональны амплитуде модуляции зон непрерывных энергий СЛКП: ϵ_1^α (образец 1) = 94.1 мэВ и ϵ_1^α (образец 2) = 49.7 мэВ. Полученные результаты позволяют сделать ряд выводов. Во-первых, отрицательный знак значений коэффициента термоэдс для обоих образцов во всем температурном интервале указывает на преобладание концентрации структурных дефектов донорной природы над таковой акцепторной природы. Во-вторых, поскольку значения энергий активации ϵ_1^α для обоих образцов намного меньше, нежели значения энергий активации ϵ_1^0 , можем заключить, что в n -HfNiSn амплитуда модуляции зон непрерывных энергий в несколько раз меньше, нежели это было в n -ZrNiSn и n -TiNiSn [1,2]. Учитывая, что в образце 1 значение энергии активации ϵ_1^α практически в 2 раза превышает значение в образце 2, а также близость значений энергий активации ϵ_1^0 , можем заключить, что концентрация ионизованных акцепторов в образце 1 в ~ 2 раза превосходит концентрацию в образце 2. Напомним, что в полностью компенсированном полупроводнике амплитуда модуляции зон непрерывных энергий равна $\epsilon_g/2$, а уровень Ферми располагается посередине запрещенной зоны [14].

При низких температурах в n -HfNiSn имеет место прыжковый перенос заряда. Из низкотемпературных

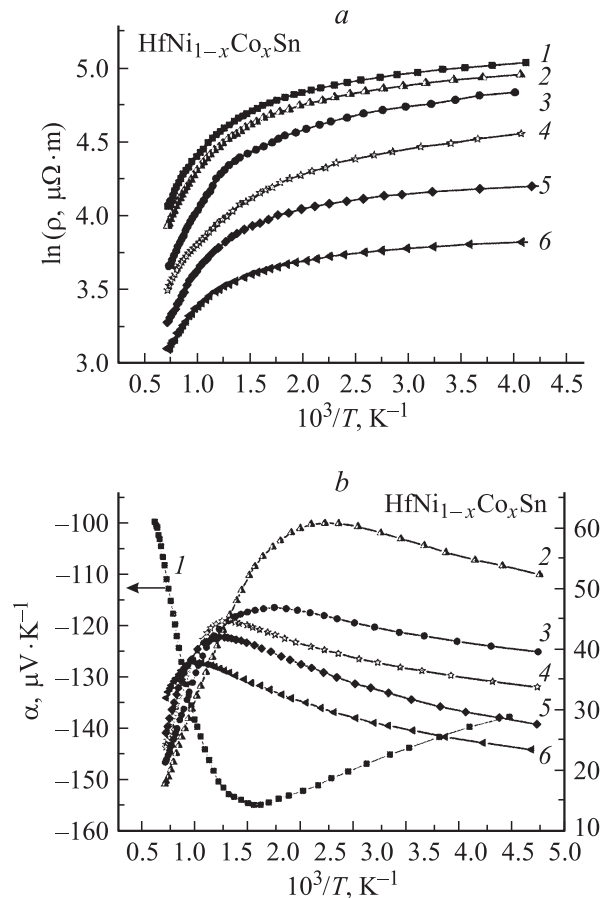


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ (a) и коэффициента термоэдс α (b) $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$: 1 — $x = 0$, 2 — $x = 0.05$, 3 — $x = 0.15$, 4 — $x = 0.20$, 5 — $x = 0.25$, 6 — $x = 0.40$.

участков $\ln \rho(1/T)$ вычислены значения энергии активации прыжковой проводимости: ϵ_3^0 (образец 1) = 5.2 мэВ и ϵ_3^0 (образец 2) = 2.9 мэВ, а из активационных участков $\alpha(1/T)$ — значения энергий активации: ϵ_3^α (образец 1) = 4.9 мэВ и ϵ_3^α (образец 2) = 1.9 мэВ, которые (см. [15]) пропорциональны глубине потенциальной ямы мелкомасштабной флуктуации СЛКП. Поскольку значение энергии активации ϵ_3^0 определяется степенью компенсации полупроводника [8], большие значения энергии прыжковой проводимости в образце 1 указывают на большее, нежели в образце 2, содержание компенсирующих акцепторов. К подобному же выводу приводит сравнение значений энергий активации ϵ_3^α — чем больше степень компенсации, тем больше глубина потенциальной ямы.

Введение в n -HfNiSn наименьшей в эксперименте концентрации примесных атомов Co сопровождается изменением типа проводимости полупроводника, а дырки становятся основными носителями электричества во всем диапазоне температур (рис. 1, 2). На первый взгляд, как и предполагалось в начале эксперимента, легирование n -HfNiSn атомами Co путем замещения атомов Ni сопровождается генерированием только струк-

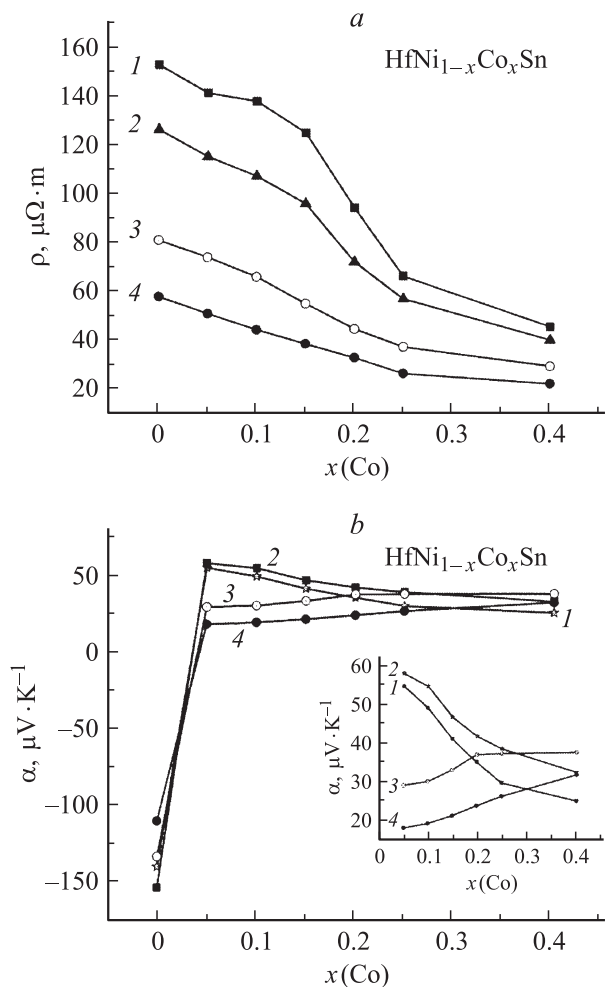


Рис. 2. Изменение значений удельного сопротивления ρ (a) и коэффициента термоэдс α (b) $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ при различных температурах T, K : 1 — 250, 2 — 500, 3 — 1000, 4 — 1330.

турных дефектов акцепторной природы, а поведение кинетических характеристик вроде бы подтверждает это предположение.

Необходимо отметить, что в процессе приготовления образцов по техническим причинам не удалось получить совершенные образцы $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, $0.005 \leq x \leq 0.03$, и мы начинаем исследования с концентрации примеси $x = 0.05$. Как результат, на зависимости $\rho(x)$ $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ (рис. 2) отсутствует максимум, а значения удельного сопротивления монотонно уменьшаются, что понятно, поскольку увеличивается концентрация свободных дырок при легировании акцепторной примесью полупроводника уже *p*-типа проводимости. В то же время расчет DOS $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ предсказывает, что уровень Ферми пересечет середину запрещенной зоны полупроводника в районе концентрации $x \approx 0.02$, чему соответствуют наивысшая степень компенсации, наибольшее значение удельного сопротивления (максимум на $\rho(x)$), а вклад свободных электронов и дырок будет отличаться только значениями их эффективных масс. И если в *n*-HfNiSn уровень Ферми находился ближе к

зоне проводимости (ϵ_1^α (образец 2) = 145.9 мэВ), то в $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ — ближе к валентной зоне. Мы „проскочили“ концентрационный участок наивысшей степени компенсации полупроводника и сразу же получили СЛКП *p*-типа проводимости.

Из высоко- и низкотемпературных активационных участков зависимостей $\ln \rho(1/T)$ и $\alpha(1/T)$ $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ определены значения энергий активации, о которых говорилось выше при анализе *n*-HfNiSn (рис. 3). Принимая во внимание тот факт, что знак коэффициента термоэдс $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, $x \geq 0.05$, является положительным, а уменьшение значений $\epsilon_1^\rho(x)$ в диапазоне концентраций $x = 0.05-0.40$ происходит практически по линейному закону, можем рассчитать скорость движения уровня Ферми в направлении валентной зоны: $\Delta \epsilon_F / \Delta x \approx 1.7 \text{ мэВ/ат\%}$ (рис. 3, a). Такое изменение положения уровня Ферми возможно в случае генерирования в полупроводнике акцепторов, что может быть при замещении атомов Ni атомами Co. Отметим, что на рис. 3, a значение энергии активации ϵ_1^ρ для $x = 0$ „оторвано“ от зависимости $\epsilon_1^\rho(x)$ для диапазона концентраций $x = 0.05-0.40$, поскольку в первом случае имеет место активация электронов из уровня Ферми на уровень протекания зоны проводимости, а во втором —

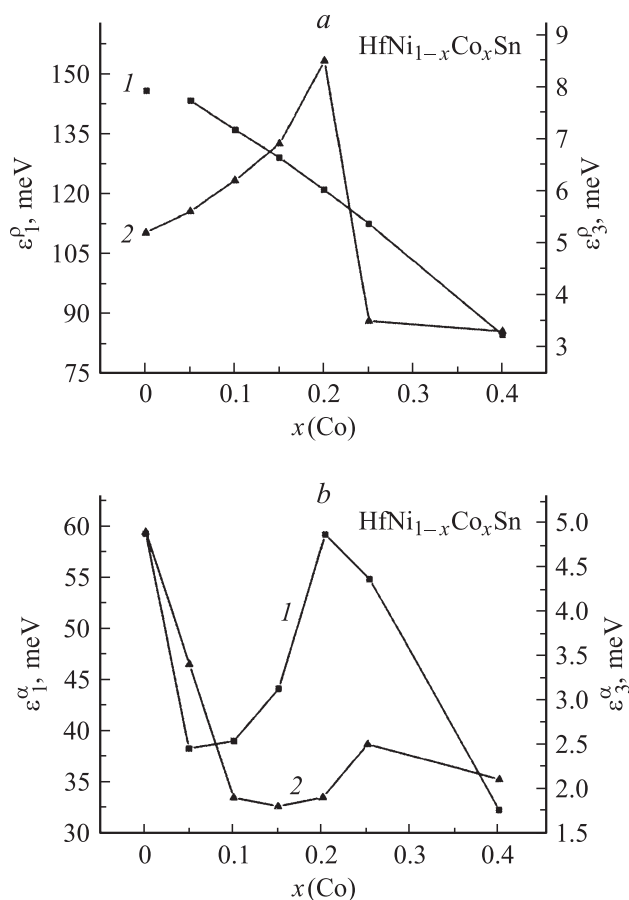


Рис. 3. Изменение значений энергии активации $\epsilon_1^\rho(x)$ и $\epsilon_3^\rho(x)$ (a), $\epsilon_1^\alpha(x)$ и $\epsilon_3^\alpha(x)$ (b) $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$: 1 — ϵ_1^ρ и ϵ_1^α , 2 — ϵ_3^ρ и ϵ_3^α .

активация дырок из уровня Ферми на уровень протекания валентной зоны.

Как следует из рис. 3, *a* изменение значений энергии активации прыжковой проводимости $\varepsilon_3^p(x)$ $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ в отличие от изменения значений $\varepsilon_1^p(x)$ не имеет монотонного характера. Сразу же отметим, что именно это, на первый взгляд, незначительное отличие в поведении зависимостей $\varepsilon_3^p(x)$ и $\varepsilon_1^p(x)$ позволило нам понять механизм дефектообразования в $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$. Таким образом, поскольку значение энергии активации прыжковой проводимости ε_3^p определяется степенью компенсации полупроводника $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, а примесные атомы Co, как мы вначале предполагали, генерируют в кристалле только структурные дефекты акцепторной природы, совершенно не понятно, что является причиной экстремума на зависимости $\varepsilon_3^p(x)$ при $x = 0.20$ с последующим резким уменьшением значений и выходом на плато, так как все параметры полупроводника $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ изменяются монотонно. Мы считаем, что наблюдаемое на рис. 3, *a* поведение зависимости $\varepsilon_3^p(x)$ в полупроводнике *p*-типа проводимости в интервале концентраций акцепторной примеси $0.05 \leq x \leq 0.20$ возможно только при условии одновременного появления компенсирующей донорной примеси. В то же время при концентрациях контролируемой акцепторной примеси, соответствующих составам $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, $x \geq 0.20$, генерирование дефектов донорной природы резко уменьшается (либо прекращается). Возникает вопрос — что является источником доноров в $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$.

Такой же вопрос напрашивается при анализе поведения зависимостей $\varepsilon_1^a(x)$ и $\varepsilon_3^a(x)$ $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ (рис. 3, *b*). Так, характер изменения значений $\varepsilon_1^a(x)$ в интервале концентраций $0.05 \leq x \leq 0.20$ показывает, что амплитуда модуляции зон непрерывных энергий СЛКП $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ увеличивается. Действительно, значения энергии активации $\varepsilon_1^a(x)$ увеличиваются от $\varepsilon_1^a(x = 0.05) = 38.3$ мэВ до $\varepsilon_1^a(x = 0.20) = 59.2$ мэВ. Такое, как мы уже отмечали, возможно только при появлении в полупроводнике дырочного типа проводимости компенсирующих электронов из-за ионизации доноров, появление которых изначально нами не предполагалось. В образцах $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, $x > 0.20$, уменьшение значений $\varepsilon_1^a(x)$ указывает на уменьшение амплитуды модуляции зон непрерывных энергий, что возможно только при уменьшении степени компенсации $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ из-за уменьшения либо прекращения генерирования структурных дефектов донорной природы.

Таким образом, изначальное предположение, что легирование *n*- HfNiSn атомами Co путем замещения атомов Ni сопровождается генерированием в кристалле только структурных дефектов акцепторной природы, не позволяет непротиворечиво объяснить поведение энергетических характеристик СЛКП $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$. Характер изменения значений энергии активации прыжковой проводимости $\varepsilon_3^p(x)$ и амплитуды модуляции зон непрерывных энергий $\varepsilon_1^a(x)$ однозначно указывают на существование в $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ источника доноров. Далее мы идентифицируем возможный механизм появления доноров.

5. Исследования распределения электронной плотности $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$

Для прогнозирования поведения уровня Ферми, ширины запрещенной зоны, электрокинетических характеристик *n*- HfNiSn , легированного атомами Co, проведен расчет распределения электронной плотности (DOS). Результаты расчета, претендующие на адекватность экспериментальным исследованиям, должны учитывать исчерпывающую информацию о кристаллической структуре полупроводника. Малейшие структурные дефекты, например, разная степень занятости кристаллографической позиции как собственными атомами (наличие вакансий), так и атомами внедрения (например, атомы Ni в позиции атомов Hf), изменяют локальную симметрию кристалла, что должно быть учтено при расчетах. С другой стороны, адекватность результатов DOS экспериментальным исследованиям *a priori* предполагает, что модель кристаллической структуры полупроводника отвечает ее реальному состоянию.

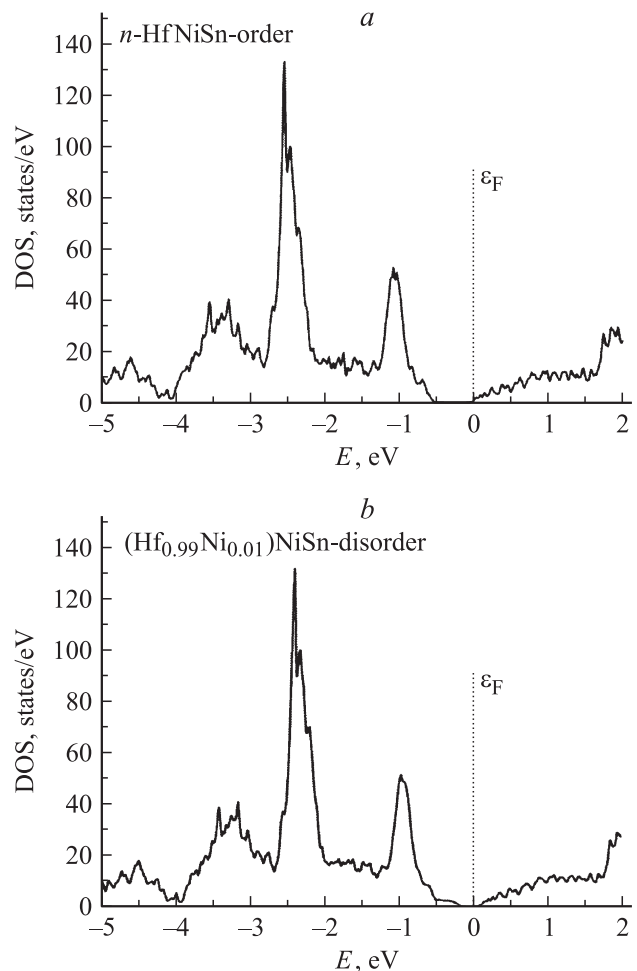


Рис. 4. Расчет распределения электронной плотности (DOS) для упорядоченного (*a*) и неупорядоченного (*b*) вариантов кристаллической структуры *n*- HfNiSn .

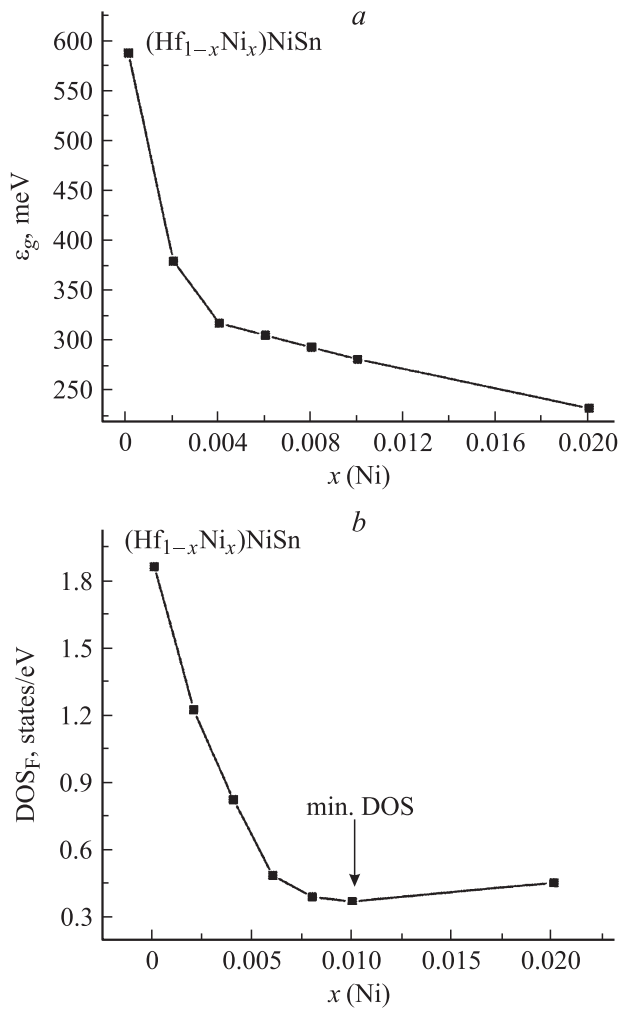


Рис. 5. Расчет изменения значений ширины запрещенной зоны ϵ_g (a) и плотности состояний на уровне Ферми $DOS_F(x)$ (b) для неупорядоченного варианта структуры $(Hf_{1-x}Ni_x)NiSn$ соединения HfNiSn.

Так, авторы [16] на основе литературных данных об энергетических характеристиках TiNiSn и ZrNiSn, сравнив их с рассчитанными энергетическими параметрами для разных вариантов расположения атомов в элементарной ячейке соединения, выявили их структурную неупорядоченность. Следуя изложенной логике, с учетом собственных экспериментальных результатов исследуем механизм дефектообразования при сильном легировании n -HfNiSn атомами Co. Вначале приведем результаты расчета DOS для n -HfNiSn. На рис. 4, a показан расчет DOS для упорядоченного варианта структуры соединения HfNiSn, из которого следует, что исследуемое соединение является полупроводником с шириной запрещенной зоны $\epsilon_g \approx 588$ мэВ, а уровень Ферми незначительно заходит в зону проводимости. Тот факт, что уровень Ферми располагается на краю зоны проводимости, соответствует результатам гальваномагнитных исследований HfNiSn [5,6], указывающих на электроны, как на основные носители тока. Однако это

противоречит результатам кинетических исследований, поскольку расположение уровня Ферми в зоне проводимости исключает наличие активационных механизмов переноса заряда. Таким образом, полученная модель электронной структуры полупроводника не является адекватной его реальной электронной структуре. Как вывод не является адекватной и упорядоченная модель кристаллической структуры соединения HfNiSn, о чем мы уже говорили выше.

Для получения более точных результатов произведен расчет DOS практически для всех возможных случаев взаимного замещения атомов в узлах элементарной ячейки соединения HfNiSn. На рис. 4, b приведен результат, который в наибольшей степени согласуется с результатами экспериментальных исследований. Оказалось, что наиболее вероятным является вариант неупорядоченной структуры $(Hf_{1-x}Ni_x)NiSn$, $x = 0.01$, соединения HfNiSn. Отметим, что такой же результат был получен из структурных исследований HfNiSn. Частичное (до 1 ат%) замещение атомов Hf атомами Ni генерирует в кристалле структурные дефекты донорной природы, а уровень Ферми расположен в запрещенной зоне, ширина которой также уменьшается (рис. 5, a). Оказалось также, что минимум на зависимости изменения значений плотности состояний на уровне Ферми ($DOS_F(x)$) (рис. 5, b) для неупорядоченного варианта структуры $(Hf_{1-x}Ni_x)NiSn$ соединения HfNiSn отвечает составу $(Hf_{0.99}Ni_{0.01})NiSn$. В такой модели полупроводника уровень Ферми расположен в запрещенной зоне, а ее ширина равна $\epsilon_g \approx 282$ мэВ.

Намного сложнее было получить адекватную модель электронной структуры $HfNi_{1-x}Co_xSn$, так как отсутствовало понимание механизма дефектообразования. Для решения этой проблемы мы решили обратную задачу. Используя жесткую привязку к численным значениям энергий активации (ϵ^0) из уровня Ферми на уровень протекания валентной зоны $HfNi_{1-x}Co_xSn$, искалась степень компенсации полупроводника, обеспечивающая экспериментально установленную скорость движения уровня Ферми: $\Delta\epsilon_F/\Delta x \approx 1.7$ мэВ/ат%. При этих условиях проведен расчет DOS для различных вариантов как расположения атомов в узлах элементарной ячейки $HfNi_{1-x}Co_xSn$, так и степени занятости кристаллографических позиций. Оказалось, что наиболее приемлемой является модель, предусматривающая частичное замещение атомов Ni как атомами Co, которые вводятся в структуру n -HfNiSn, так и атомами Sn. Последние, занимая кристаллографическую позицию атомов Ni, генерируют в кристалле $HfNi_{1-x}Co_xSn$ структурные дефекты донорной природы. Удалось также рассчитать скорость генерирования таких структурных дефектов (рис. 6, a). Расчет показывает, что введение одного акцептора в n -HfNiSn приводит к одновременному генерированию от ~ 0.1 (для $x = 0.05$) до ~ 0.23 (для $x = 0.40$) доноров. Такая схема дефектообразования влияет на скорость изменения ширины запрещенной зоны $HfNi_{1-x}Co_xSn$

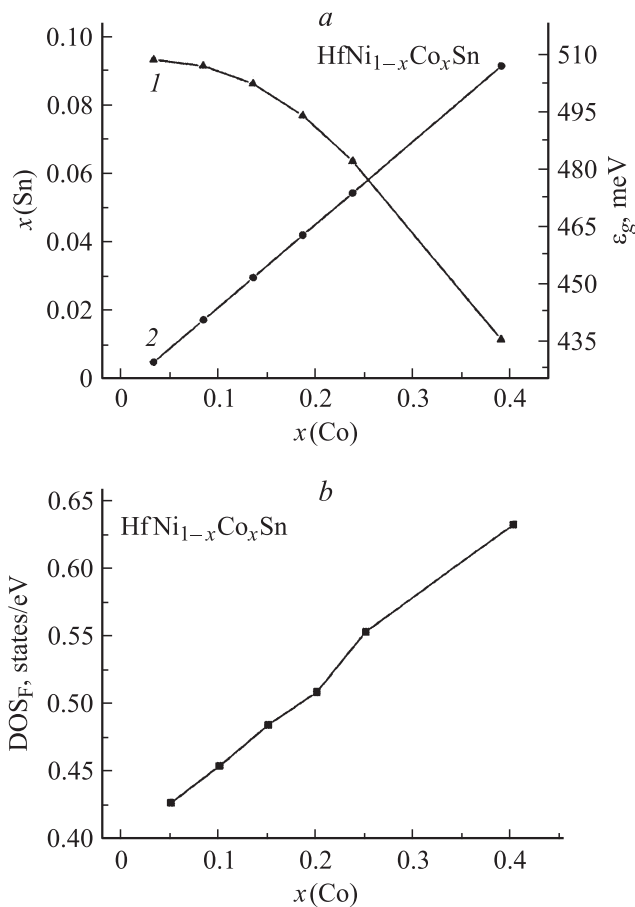


Рис. 6. Расчет изменения значений ширины запрещенной зоны ε_g (1), концентрации донорных дефектов (2) (а) и плотности состояний на уровне Ферми $\text{DOS}_F(x)$ (б) $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$.

(рис. 6, а) и плотности состояний на уровне Ферми (рис. 6, б).

В заключение сделаем одно замечание. Структурные исследования $n\text{-ZrNiSn}$, сильно легированного редкоземельными металлами (R), установили постепенное упорядочение структуры $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$, которая при $x = 0.02$ становилась полностью упорядоченной. Тот факт, что рассчитанные значения ширины запрещенной зоны $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, $x \geq 0.05$, являются близкими к значению для упорядоченного варианта структуры $n\text{-HfNiSn}$ ($\varepsilon_g \approx 588$ мэВ), может свидетельствовать также об упорядочении структуры $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$. Однако это предположение требует отдельного исследования.

6. Заключение

Таким образом, в результате проведенного комплекса исследований кристаллической структуры, энергетического спектра и электрокинетических характеристик интерметаллического полупроводника $n\text{-HfNiSn}$, сильно легированного примесью Co, было установлено изменение степени компенсации полупроводника из-за ге-

нерирования как структурных дефектов акцепторной природы при замещении атомов Ni атомами Co, так и донорной при частичном занятии атомами Sn позиции атомов Ni. Кристаллическая структура $n\text{-HfNiSn}$ является неупорядоченной, а позиция атомов Hf до ~ 1 ат% может быть занята Ni, что генерирует в полупроводнике структурные дефекты донорной природы и объясняет механизм его „априорного легирования донорами“.

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

Список литературы

- [1] В.А. Ромака, D. Fruchart, Е.К. Нлил, Р.Е. Гладышевский, D. Gignoux, В.В. Ромака, Б.С. Кужель, Р.В. Крайовский. ФТП, **44** (3), 310 (2010).
- [2] В.А. Ромака, Р. Rogl, В.В. Ромака, Е.К. Нлил, Ю.В. Стаднык, С.М. Буджерак. ФТП, **45** (7), 879 (2011).
- [3] R. Ferro, A. Saccone. *Intermetallic Chemistry* (Amsterdam, Elsevier, 2008).
- [4] В.А. Ромака, Д. Фрушарт, Ю.В. Стаднык, Я. Тобола, Ю.К. Гореленко, М.Г. Шеляпина, Л.П. Ромака, В.Ф. Чекурин. ФТП, **40** (11), 1309 (2006).
- [5] Ф.Г. Алиев, Н.Б. Брандт, В.В. Козырьков, В.В. Мощалков, Р.В. Сколздр, Ю.В. Стаднык, В.К. Печарский. Письма ЖЭТФ, **45** (11), 535 (1987).
- [6] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G.P. Meisner. Phys. Rev. B, **59** (13), 8615 (1999).
- [7] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стаднык. *Интерметаллические полупроводники: свойства и применения* (Львов, Львовская политехника, 2011).
- [8] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [9] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavaliy. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* (N.Y., Springer, 2005).
- [10] L.G. Akselrud, Yu.N. Grin, P.Yu. Zavaliy, V.K. Pecharsky, V.S. Fundamenskii. 12th European Crystallographic Meeting. Collected Abstract (M., Nauka, 1989).
- [11] M. Schröter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy. Phys. Rev. B, **52**, 188 (1995).
- [12] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen. Computer Phys. Commun., **147**, 71 (2002).
- [13] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. ЖЭТФ, **61**, 816 (1971).
- [14] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. ЖЭТФ, **62**, 1156 (1972).
- [15] В.А. Ромака, Ю.В. Стаднык, В.В. Ромака, Д. Фрушарт, Ю.К. Гореленко, В.Ф. Чекурин, А.М. Горынь. ФТП, **41** (9), 1059 (2007).
- [16] P. Larson, S.D. Mahanti, M.G. Kanatzidis. Phys. Rev. B, **62** (19), 12 754 (2000).

Редактор Л.В. Беляков

Peculiarities of conduction mechanism in n -HfNiSn semiconductor, heavily doped by Co acceptor impurity

V.A. Romaka^{*+}, P. Rogl[•], Yu.V. Stadnyk[×],
V.V. Romaka⁺, E.K. Hlil[‡], V.Ya. Krayovskyy⁺,
A.M. Horyn[×]

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

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

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

× Ivan Franko Lviv National University,
79005 Lviv, Ukraine

‡ Institut Néel, CNRS, BP 166,
38042 Grenoble Cedex 9, France

Abstract The crystal structure, electron density distribution, electron energy state and transport characteristics of HfNi_{1-x}Co_xSn semiconductor, heavily doped with Co acceptor impurity were investigated in the $T = 80-1620$ K temperature range and at charge carriers concentration from $N_A^{\text{Co}} \approx 9.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ for $x = 0.05$ to $7.6 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ for $x = 0.40$. It was shown that the variation of $\varepsilon_3^0(x)$ activation energy values of the hopping conduction and the $\varepsilon_1^0(x)$ amplitude modulation of continuous energy bands in HfNi_{1-x}Co_xSn p -type semiconductor was due to the appearance of donors source. It was established that the doping n -HfNiSn by Co acceptor impurity was accompanied by a change in the compensation degree of the semiconductor due to the simultaneous generation of structural defects with the acceptor nature as the substitution of Ni atoms by Co ones but with the donor nature as partial occupation of the Ni positions by Sn ones. Discussion of the results was carried out in the Shklovskii-Efros model of heavily doped and compensated semiconductor.