

Особенности механизмов проводимости сильно легированных интерметаллических полупроводников n -ZrNiSn

© В.А. Ромака^{*,+}, М.Г. Шеляпина^{^,†}, Ю.К. Гореленко^{*}, Д. Фрушарт[◇],
Ю.В. Стаднык^{*}, Л.П. Ромака^{*}, В.Ф. Чекурин^{*}

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

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

^ Институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Петродворец, Россия

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

◇ Лаборатория кристаллографии Национального центра научных исследований, BP 166, 38042 Гренобль, Франция

(Получена 28 ноября 2005 г. Принята к печати 9 декабря 2005 г.)

Исследовано влияние значительных концентраций акцепторных примесей ($N_A \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$) на изменение электронной структуры, положение уровня Ферми, электропроводности, коэффициента Зеебека и магнитной восприимчивости интерметаллических полупроводников n -ZrNiSn. Определена роль примесных донорной и акцепторной зон в проводимости сильно легированного n -ZrNiSn. Обнаружен переход от активационной к металлической проводимости при изменении концентрации акцепторных примесей.

PACS: 72.20-i, 72.80.Jc

1. Введение

Интерметаллические соединения структурного типа MgAgAs, в частности полупроводники $M(\text{NiCo})\text{Sn}$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$), являются одними из наиболее исследуемых термоэлектрических материалов [1–6]. Экспериментальные и теоретические исследования влияния акцепторных и донорных примесей ($N_A, N_D \approx 10^{19} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$) на магнитные и кинетические явления в n -ZrNiSn и p -TiCoSb позволили определить роль примесных зон в проводимости указанных полупроводников, предложить модели их перестройки [7–12]. Необходимо отметить, что во всех цитированных выше работах акцепторные примеси в n -ZrNiSn вводились путем замены в кристаллической структуре атомов Zr ($4d^25s^2$) на Sc ($3d^14s^2$), а донорные примеси в p -TiCoSb — путем замены атомов Co ($3d^74s^2$) на Ni ($3d^84s^2$).

Поскольку данные полупроводники являются перспективными термоэлектрическими материалами, одним из требований к ним является стабильность их электрофизических параметров в широком интервале температур.

В [13] было выдвинуто предположение, что длительный гомогенизирующий отжиг ZrNiSn влияет на взаимное расположение близких по размерам атомов Zr и Sn. Поэтому состав соединения ZrNiSn с учетом распределения атомов Zr и Sn следует представлять формулой $(\text{Zr}_x\text{Sn}_{1-x})\text{Ni}(\text{Sn}_x\text{Zr}_{1-x})$; при $x = 0.5$ распределение атомов Zr и Sn является полностью статистическим (реализуется структурный тип CaF₂), а при $x = 1$ — полностью упорядоченным (структурный тип MgAgAs).

Авторы [14], исследуя влияние отжига на кинетические и гальваномагнитные свойства чистых соединений

ZrNiSn, HfNiSn и $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{NiSn}$, а также легированных акцепторными (In) или донорными (Sb) примесями, наблюдали значительно большие изменения электропроводности, теплопроводности, концентрации носителей тока и их подвижности в HfNiSn, чем в ZrNiSn и $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{NiSn}$. При этом размеры атомов Hf и Sn отличаются намного больше, чем Zr и Sn. Направляется предположение, что возможное замещение позиций Zr на Hf, с одной стороны, и на Sn, с другой, является маловероятным. Отметим также, что наблюдаемый в [14] переход проводимости диэлектрик–металл при легировании ZrNiSn и HfNiSn акцепторными или донорными примесями авторы связывают с зависимостью ширины запрещенной зоны полупроводников от концентрации примесей, полностью игнорируя примесную проводимость и само понятие примесных зон, притом, что заняты их формированием, вводя значительные ($\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$) концентрации примесей.

На основании исследований температурных зависимостей магнитной восприимчивости $M_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiSn}$ ($M = \text{Zr, Ti}$) в [15] было выдвинуто предположение о зависимости ширины запрещенной зоны полупроводника от концентрации Ce (церий по отношению к Zr и Ti является акцепторной примесью).

Мы считаем, что в [14,15] наблюдали не межзонную активацию носителей тока, а активацию с уровня Ферми, фиксированного кулоновской щелью примесной зоны, в одну из зон непрерывных энергий (в зависимости от типа примеси). Следовательно, уменьшение энергии активации с ростом концентрации примесей связано не со схлопыванием запрещенной зоны полупроводника, а с изменением степени компенсации полупроводника. Результатом этого является движение уровня Ферми в

† E-mail: marinashelyapina@mail.ru

направлении той или иной зоны непрерывных энергий полупроводника с последующим входением в такую зону и переходом проводимости от активационной к металлической [8–12,16,17].

В предложенной работе исследовалось влияние значительных концентраций акцепторных примесей ($N_A \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$) на изменение электронной структуры, проводимости, коэффициента Зеебека и магнитной восприимчивости, положение уровня Ферми, а также на структурные характеристики интерметаллических полупроводников $n\text{-ZrNiSn}$. Легирование $n\text{-ZrNiSn}$ осуществлялось путем замены атомов Ni ($3d^8 4s^2$) на Co ($3d^7 4s^2$) и образования твердого раствора $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$. При этом концентрация примесей изменялась от $N_A = 8.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.005$) до $N_A = 1.7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.1$). Следует отметить, что именно в этом концентрационном диапазоне акцепторных примесей наблюдаются максимальные значения коэффициента термоэлектрической мощности материала ($Z = S^2 \cdot \sigma$). Кроме того, значительные концентрации примесей позволяют наблюдать особенности кинетических характеристик полупроводников при достаточно высоких температурах [16].

2. Методика эксперимента

Образцы твердых растворов $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Zn}$ получены методом электродуговой плавки исходных компонентов на медном водоохлаждаемом поддоне в атмосфере очищенного аргона. Далее сплавы подвергались гомогенизирующему отжигу при 1070 К на протяжении 720 ч в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим плавным охлаждением (отпуск) до комнатной температуры на протяжении 24 ч. После проведения комплекса электрофизических, магнитных и структурных исследований образцы были повторно подвергнуты гомогенизирующему отжигу при 1070 К на протяжении 120 ч с последующим быстрым охлаждением (закаливание). Рентгеновский фазовый анализ проводился на дифрактометрах ДРОН-2.0 (FeK_α -излучение) и HZG-4A (CuK_α -излучение). Расчет параметров решетки и уточнение кристаллической структуры осуществлялись при помощи комплекса программ CSD [18]. Удельное сопротивление (ρ), коэффициент Зеебека (S) по отношению к меди и магнитная восприимчивость (χ) (метод Фарадея) были измерены в области температур 80–380 К.

3. Расчет электронной структуры $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$

Расчет электронной плотности соединений $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ был проведен в рамках самосогласованного метода Корринги–Кона–Ростокера в приближении когерентного потенциала и локальной плотности (KKR–CPA–LDA) [7,19,20].

Электронная зарядовая плотность и кристаллический потенциал предполагались сферически симметричными

внутри сферы и постоянными в промежуточной области (метод *muffin-tin*). В соединениях структурного типа MgAgAs только три из четырех возможных атомных позиций с симметрией $\bar{4}3m$ заняты. Для того чтобы улучшить заполнение ячейки Вигнера–Зейтца, мы ввели пустую дополнительную сферу вокруг четвертой, незаполненной позиции. Радиус неперекрывающихся сфер выбирался таким образом, чтобы добиться максимального заполнения объема Вигнера–Зейтца. Мы рассчитывали как полную плотность состояний, так и отдельные вклады от различных атомов и электронных оболочек с $l_{\text{max}} = 2$ для всех типов атомов. Процедура самосогласования выполнялась до тех пор, пока разность значений потенциала не достигала 0.1 mRy.

На рис. 1 представлены результаты распределения электронной плотности (DOS) отдельно для каждого из компонентов твердого раствора $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ и суммарное распределение для разных значений x . Из расчетов следует, что ZrNiSn является узкощелевым полупроводником — между состояниями валентной зоны и зоны проводимости существует энергетическая щель, величина которой не зависит от концентрации акцепторных примесей. Данный вывод согласуется как с результатами расчетов, полученных методами KKR [21] и псевдопотенциала [22], так и экспериментальными результатами [8–13]. Из рис. 1 видно, что уровень Ферми (E_F) располагается в запрещенной зоне у дна зоны проводимости. Мы считаем, что такое расположение E_F обуславливает электронный тип проводимости полупроводника ZrNiSn практически при любых температурах, что и наблюдается в эксперименте. Знак коэффициента Зеебека будет отрицательным.

Замена Ni на Co практически не изменяет наблюдаемой формы распределения электронной плотности в соответствии с сильной гибридизацией между всеми элементами, что свойственно фазам Гейслера [1,21]. Расчеты показывают, что величина энергетической щели между зоной проводимости и валентной зоной практически не зависит от концентрации акцепторных примесей, что также согласуется с экспериментальными результатами [8–13] (исключение составляют упомянутые работы [14,15]). Уровень Ферми смещается в область меньших энергий (в направлении валентной зоны). При концентрациях акцепторных примесей, соответствующих составу $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ $x \approx 0.015$, E_F проходит через середину запрещенной зоны и в дальнейшем дрейфует в направлении валентной зоны. Это означает, что имеет место перекомпенсация полупроводника, и он становится полупроводником дырочного типа проводимости; коэффициент Зеебека изменит знак с отрицательного на положительный.

Дальнейшее увеличение концентрации акцепторных примесей приводит к уменьшению энергетической щели между E_F и вершиной валентной зоны. Как видно из рис. 1, при $x > 0.06$ уровень Ферми заходит в валентную зону, и проводимость полупроводника будет носить металлический характер и определяться свободными дырками — реализуется переход проводимости диэлектрик–металл.

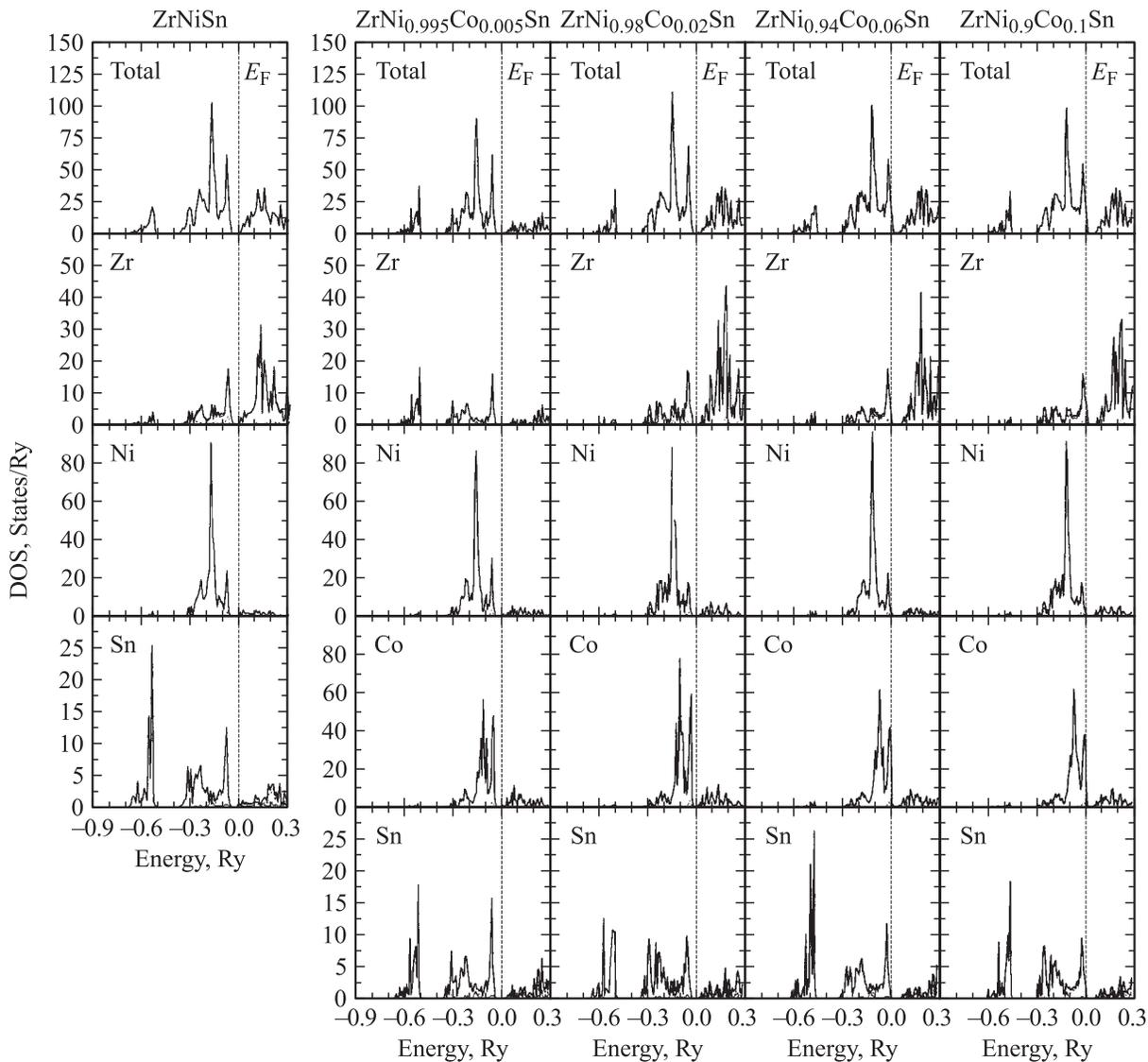


Рис. 1. Распределение покомпонентной и суммарной электронной плотности состояний ZrNiSn для различных концентраций акцепторных примесей.

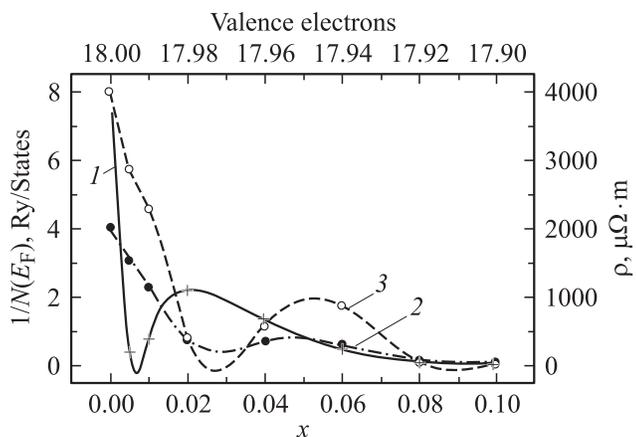


Рис. 2. Зависимости $1/N(E_F)$ (1) и удельного сопротивления ρ отпущенных образцов n -ZrNiSn при 80 (2) и 300 К (3) от концентрации акцепторных примесей.

Мы также рассчитали плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, которая главным образом определяется плотностью состояний d -электронов атомов Co. Из рис. 2 следует, что легирование ZrNiSn акцепторными примесями путем замены атомов Ni на Co приводит к немонотонной зависимости $1/N(E_F)$ от концентрации примесей. Полученный результат отличается от случая легирования ZrNiSn акцепторными примесями путем замены атомов Zr на Sc, когда зависимость $1/N(E_F)$ от концентрации примесей имела монотонный характер [7–9].

4. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Рентгеновские фазовый и структурный анализы исследуемых образцов подтвердили, что все образцы $ZrNi_{1-x}Co_xSn$ являются однофазными, распределение

атомов в них соответствует структурному типу MgAgAs (кубическая сингония, пространственная группа $F43m$): 4Ni в 4 (a) 000 (Ni + Co); 4Sn в 4 (c) $1/4 1/4 1/4$; 4Zr в 4 (d) $3/4 3/4 3/4$.

На рис. 3 и 4 представлены температурные зависимости электросопротивления и коэффициента Зеебека для отпущенных и закаленных образцов n -ZrNiSn для различных концентраций акцепторных примесей. Из анализа зависимостей $\ln\rho(1/T)$ следует, во-первых, что проводимость закаленных образцов по величине значительно превышает проводимость отпущенных (за исключением образца с $x = 0.02$). Во-вторых, в данных образцах не наблюдаются низкотемпературные активационные участки, которые мы связываем с прыжковой проводимостью [8–12]. Вместо этого мы наблюдаем уменьшение проводимости с увеличением температуры, что характерно для металлов [17].

Для отпущенных образцов увеличение концентрации акцепторных примесей приводит к увеличению по абсолютной величине значений коэффициента Зеебека в

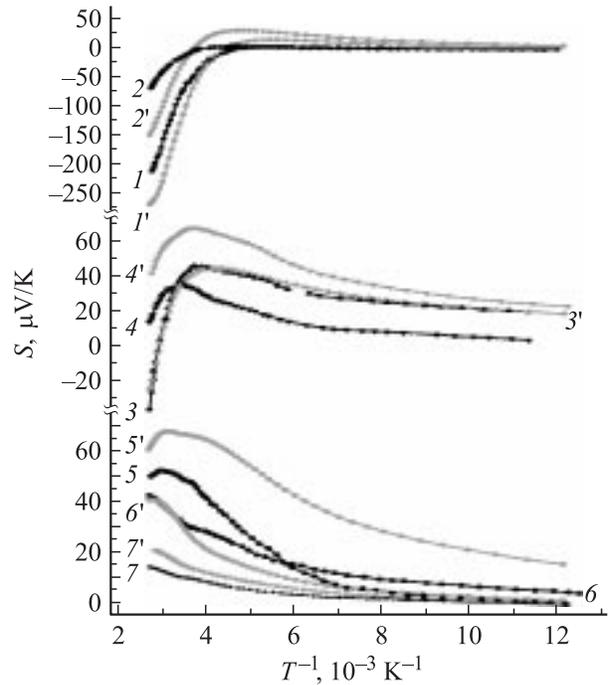


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента Зеебека S закаленных (без штрихов) и отпущенных (со штрихами) n -ZrNiSn для различных концентраций акцепторных примесей N_A : 1 — $8.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, 2 — $1.7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, 3 — $3.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, 4 — $7.0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, 5 — $1.1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, 6 — $1.4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, 7 — $1.7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

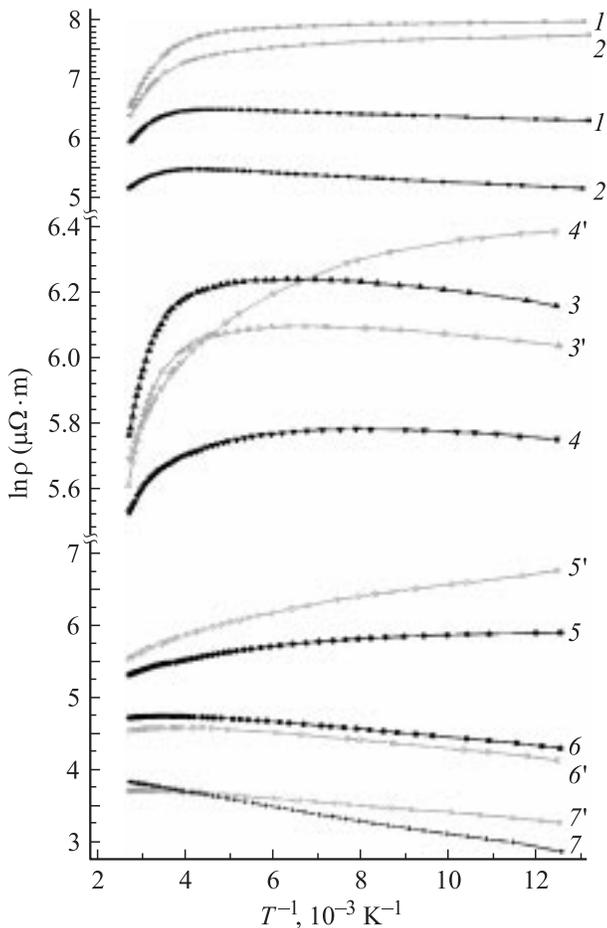


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ закаленного (без штрихов) и отпущенного (со штрихами) n -ZrNiSn для различных концентраций акцепторных примесей N_A : 1 — $8.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.005$), 2 — $1.7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.01$), 3 — $3.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.02$), 4 — $7.0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.04$), 5 — $1.1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.06$), 6 — $1.4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.08$), 7 — $1.7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.1$).

области температур, где наблюдается прыжковая проводимость. Причем знак коэффициента свидетельствует, что доминирующий вклад в проводимость вносят свободные дырки, которые образовались при ионизации акцепторов. Кроме того, на зависимостях $S(1/T)$ для $x = 0.005–0.06$ наблюдаются экстремумы, положение которых с увеличением концентрации примесей смещается в область более высоких температур. Наличие экстремумов является результатом, как минимум, двух конкурирующих механизмов проводимости: свободных дырок (область низких температур) и свободных электронов — результат ионизации неконтролируемых донорных примесей при относительно более высоких температурах. Напрашивается вывод, что по отношению к вершинам зон непрерывных энергий глубина залегания донорных примесей больше, чем акцепторных.

С увеличением температуры, после максимумов наблюдается линейная зависимость $S(1/T)$ вплоть до смены знака для $x = 0.005–0.02$. Для значений $x > 0.04$ коэффициент Зеебека в исследуемом интервале температур имеет положительные значения. Для $x \geq 0.06$ максимумы $S(1/T)$ располагаются за пределами температурного интервала эксперимента, и проводимость полупроводника определяется свободными дырками — реализуется переход проводимости диэлектрик–металл.

Анализ зависимостей $\ln\rho(1/T)$, $S(1/T)$ для отпущенных и закаленных образцов свидетельствует, что в закаленных образцах концентрация носителей тока больше,

чем в отпущенных образцах. Тот факт, что при высоких температурах даже при концентрациях акцепторных примесей $N_A = 3.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.02$) коэффициент Зеебека изменяет знак в исследуемом температурном

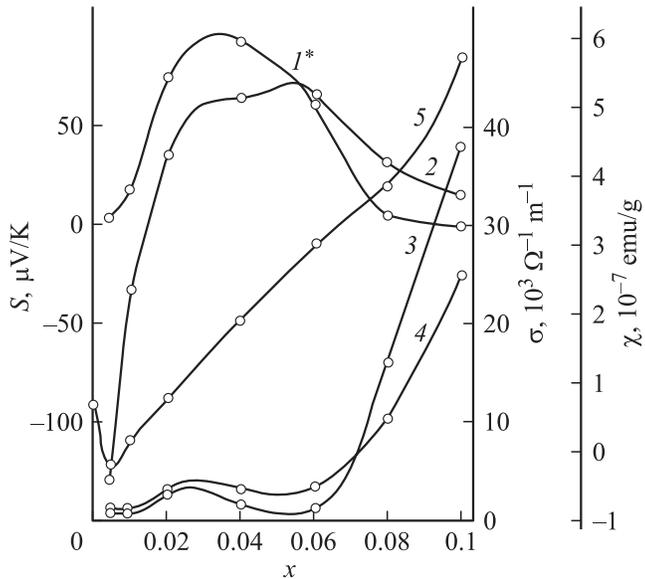


Рис. 5. Зависимости коэффициента Зеебека S при 80 (1) и 300 К (2^*), электропроводности σ при 80 (3) и 300 К (4), магнитной восприимчивости χ (5) от концентрации акцепторных примесей для отпущенных образцов $n\text{-ZrNiSn}$; * — масштаб по оси ординат увеличен в 4 раза.

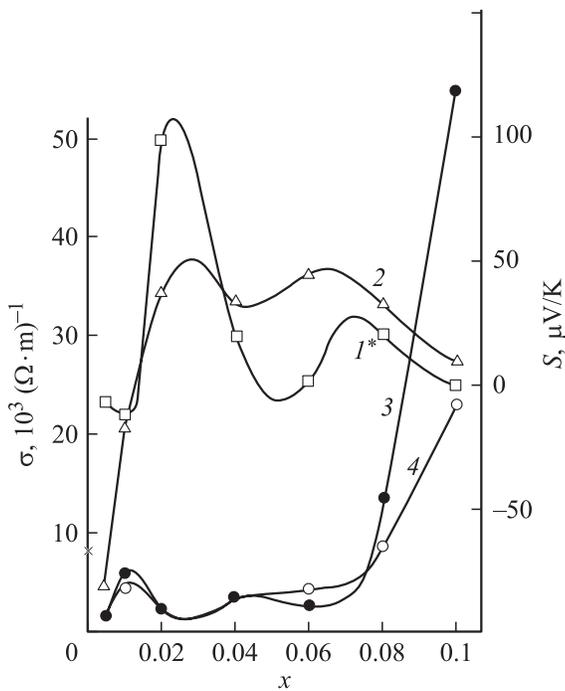


Рис. 6. Зависимость коэффициента Зеебека S при 80 (1^*) и 300 К (2), электропроводности σ при 80 (3) и 300 К (4) от концентрации акцепторных примесей для закаленных образцов $n\text{-ZrNiSn}$; * — масштаб по оси ординат увеличен в 5 раз.

интервале, свидетельствует о наличии в образцах значительных концентраций неконтролируемых донорных примесей.

Представленные на рис. 5 и 6 зависимости проводимости, коэффициента Зеебека и магнитной восприимчивости (для отпущенных образцов при 300 К) более рельефно отражают механизмы проводимости в исследуемых образцах $n\text{-ZrNiSn}$. На зависимостях $S(x)$ и $\sigma(x)$ появляются осцилляции, подобные тем, которые мы наблюдали в закаленных $n\text{-ZrNiSb}$ образцах при легировании акцепторными примесями путем замены атомов Zr на Sc [8,9].

Подобно экстремумам на зависимостях $S(1/T)$, экстремумы на зависимостях $S(x)$ также являются результатом нескольких конкурирующих процессов. Для отпущенных образцов рост $S(x)$ ($0.005 \leq x < 0.02$) свидетельствует об уменьшении вклада в проводимость полупроводника свободных электронов из-за появления и увеличения вклада в проводимость свободных дырок, а уменьшение $S(x)$ ($x \geq 0.02$) — на преимущественный вклад свободных дырок в общую проводимость полупроводника. Данное утверждение хорошо согласуется с выводами, которые следуют как из анализа зависимостей $\sigma(x)$ для отпущенных образцов, так и результатов теоретических расчетов изменения плотности состояний на уровне Ферми от концентрации примесей (рис. 2). Действительно, поскольку проводимость полупроводника пропорциональна плотности состояний на уровне Ферми ($\sigma \propto N(E_F)$), а $S \propto k_B T / E_F$, становится понятной наблюдаемая синхронность в поведении $S(x)$ и $\sigma(x)$ при $0.005 \leq x \leq 0.02$ и при $x \geq 0.02$. Рост $S(x)$ свидетельствует об уменьшении плотности состояний на уровне Ферми, что вызвано изменением степени компенсации полупроводника и, как результат, незначительным падением $\sigma(x)$ (при $T = 300$ К). Сделанный вывод подтверждается также поведением магнитной восприимчивости $\chi(x)$. Исследуемые полупроводники являются парамагнетиками Паули, в которых $\chi \propto N(E_F)$. В области концентраций акцепторных примесей, когда $x \leq 0.01$, наблюдается уменьшение $\chi(x)$ с ростом концентрации, в то же время $S(x)$ — возрастает. При $x \geq 0.02$ $\chi(x)$ монотонно растет, а $S(x)$ — уменьшается.

Резюмируя изложенное выше для отпущенных образцов, отметим, что проводимости полупроводников $n\text{-ZrNiSn}$ при меньших концентрациях акцепторных примесей ($x < 0.01$) и более высоких ($x > 0.07$) определяются соответственно свободными электронами и свободными дырками. В области промежуточных концентраций акцепторных примесей ($0.01 \leq x \leq 0.07$) проводимость определяется по крайней мере тремя механизмами: активацией электронов в зону проводимости, активацией дырок в валентную зону, прыжковой проводимостью по локализованным состояниям.

Для случая закаленных образцов поведение $S(x)$ также согласуется с $\sigma(x)$, как это имело место в отпущенных образцах. Из рис. 6 следует, что максимумы зависимости $\sigma(x)$ соответствуют минимумам $S(x)$. Осциллирующий характер $S(x)$ и $\sigma(x)$ отображает динамику изменения плотности состояний на уровне Ферми,

что связано с процессами перестройки примесных донорной и акцепторной зон полупроводника в результате изменения как степени компенсации полупроводника, так и размеров и расположения зон по отношению к вершинам зон непрерывных энергий.

Используемые в [8–12] модели одной примесной зоны в легированных акцепторными примесями n -ZrNiSn или донорными примесями p -TiCoSb не могут быть применены в нашем случае из-за значительной концентрации неконтролируемых донорных примесей, которые, как мы считаем, образуют примесную зону. Свидетельством этого может служить приведенный далее качественный анализ механизмов активационных процессов в исследуемых сильно легированных образцах. Другими словами, попытаемся дать ответ на триединый вопрос — что, откуда и куда.

Из температурных зависимостей коэффициента Зеебека S

$$S = (k_B/e)(\varepsilon/k_B + A), \quad (1)$$

где коэффициент A зависит от природы рассеяния и взят нами за 1 [17], и проводимости σ

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-\varepsilon/k_B T) \quad (2)$$

определены значения энергий активации с уровня Ферми (ε) для обоих типов образцов. Для отпущенных образцов получены следующие значения энергии активации: $\varepsilon_{x=0.005} = 252$ мэВ, $\varepsilon_{x=0.01} = 216$ мэВ, $\varepsilon_{x=0.02} = 115$ мэВ, $\varepsilon_{x=0.04} = 75$ мэВ; для закаленных: $\varepsilon_{x=0.005} = 145$ мэВ, $\varepsilon_{x=0.01} = 91$ мэВ, $\varepsilon_{x=0.02} = 116$ мэВ, $\varepsilon_{x=0.04} = 45$ мэВ. Видно, что для отпущенных образцов с увеличением концентрации акцепторных примесей энергия активации монотонно уменьшается. Если предположить, что имеет место активация электронов с уровня Ферми в зону проводимости, то уменьшение энергии активации означает движение уровня Ферми в направлении зоны проводимости при том, что мы вводим акцепторную примесь. Такая ситуация является типичной для полупроводников электронного типа проводимости и наблюдается при переходе от случая сильной компенсации ($1 - K \ll 1$) к случаю слабой компенсации ($K = N_A/N_D \ll 1$), когда уровень Ферми дрейфует от дна к вершине примесной донорной зоны [16].

Выше мы отмечали, что экстремумы на зависимостях $S(x)$ и $S(1/T)$ связаны по крайней мере с вкладом в проводимость свободных электронов и дырок в результате ионизации акцепторных и донорных примесей, соответственно. А поэтому не понятно, как в соответствии с приведенной выше монотонной динамикой изменения энергий активации для отпущенных образцов объяснить в модели одной донорной зоны дрейф уровня Ферми к вершине валентной зоны при том, что основными носителями тока при $x > 0.02$ уже являются дырки.

Из поведения $S(x)$ и $\chi(x)$ для отпущенных образцов в диапазоне концентраций акцепторных примесей $0 < x \leq 0.02$ можно предположить, что при изменении степени компенсации полупроводника по описанному

выше механизму [16] уровень Ферми дрейфует от дна примесной донорной зоны к ее вершине. При этом энергия активации электронов в зону проводимости уменьшается. При концентрациях акцепторных примесей ($x \geq 0.02$), которые превышают концентрацию неконтролируемой донорной примеси, имеет место перекомпенсация полупроводника из n - на p -тип проводимости, а уровень Ферми фиксируется примесной акцепторной зоной. Реализуется ситуация сильной компенсации полупроводника, а уровень Ферми располагается возле вершины примесной акцепторной зоны [16]. Дальнейшее увеличение концентрации акцепторных примесей приводит к реализации ситуации слабой компенсации полупроводника ($N_D/N_A \ll 1$), уровень Ферми дрейфует из вершины акцепторной зоны к ее дну. При $x > 0.08$ уровень Ферми заходит в область непрерывных энергий валентной зоны [8,9,16,17]. Наблюдаемое уменьшение энергии активации для образцов с $x = 0.02$ и $x = 0.04$ имеет приведенное выше объяснение.

Приведенные рассуждения также объясняют результаты немонотонного изменения энергии активации с увеличением концентрации акцепторных примесей для закаленных образцов, особенно, на первый взгляд, нелогичный прыжок значений для $x = 0.01$ и $x = 0.02$.

Из рис. 6 следует, что максимум зависимости $S(x)$ наблюдается при $x \approx 0.02$ (основными носителями уже являются дырки). Иными словами, для закаленных образцов уменьшение энергии активации для $x = 0.005$ и $x = 0.01$ осуществляется, по описанному выше механизму, в результате дрейфа уровня Ферми от дна примесной донорной зоны к ее вершине. Уменьшение энергии активации для $x = 0.02$ и $x = 0.04$ имеет место в результате дрейфа уровня Ферми из вершины примесной акцепторной зоны к ее дну. А поэтому монотонное уменьшение величины энергии активации ε_i от концентрации акцепторных примесей для отпущенных образцов носит случайный характер, поскольку активация осуществляется с различных примесных зон и в разные зоны непрерывных энергий. Приведенные выше значения энергий ε_i условно можно разделить на две группы и дать ответ на поставленный выше триединый вопрос: для $x = 0.005–0.01$ и $x = 0.02–0.04$ электроны и дырки активируются из донорной и акцепторной зон в зону проводимости и валентную зону соответственно. Такая немонотонность в изменении величины энергии активации ε_i от концентрации акцепторных примесей находит свое подтверждение в немонотонной зависимости $1/N(E_F)$ от x (рис. 2).

Максимум на зависимости $S(x)$ при $x \approx 0.07$ для закаленных образцов, а также соответствующий ему минимум на зависимости $\sigma(x)$ при $T = 300$ связан, очевидно, с фиксацией уровня Ферми порогом подвижности валентной зоны [8–12,17].

5. Заключение

Наблюдаемое соответствие между данными теоретических расчетов и экспериментальными результатами, в частности предсказанный и наблюдаемый в экспери-

менте переход проводимости диэлектрик–металл, немонотонный характер поведения плотности состояний на уровне Ферми и осциллирующие поведение проводимости, коэффициента Зеебека, магнитной восприимчивости от концентрации акцепторных примесей в сильно легируемых полупроводниках n -ZrNiSn, свидетельствует о правильности выбранной модели для оценки результатов. Поскольку исследовались одни и те же образцы, которые были подвергнуты различным режимам охлаждения после гомогенизирующего отжига, то именно различные режимы охлаждения, кроме прочего, существенно изменяют степень локальных деформаций кристаллитов в отпущенных и закаленных образцах, на что указывают предварительные результаты структурных исследований. Установление степени деформаций будет предметом последующих исследований.

Работа выполнена в рамках грантов НАН Украины (№ 0102U000454), Министерства образования и науки Украины (№ 0103U001887, № 0104U002297), ECO-NET (№ 08133 RA) и Российского фонда фундаментальных исследований (№ 05-02-16731-а).

Список литературы

- [1] R.V. Skolozdra, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, F.G. Aliev. *J. Thermoelectricity*, **3**, 29 (1994).
- [2] Y. Xia, V. Ponnambalam, A.L. Pope, S.J. Poon, T.M. Tritt. *J. Appl. Phys.*, **88**, 1952 (2000).
- [3] S. Bhattacharya, A.L. Pope, R.T. Littleton IV, M. Terry, M. Tritt, V. Ponnambalam, Y. Xia, S.J. Poon. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2476 (2000).
- [4] O.I. Bodak, B.V. Padlyak, Yu.V. Stadnyk, J. Pierre, A.V. Tkachuk, L.P. Romaka, Yu.K. Gorelenko. *J. Alloys Comp.*, **317–318**, 357 (2001).
- [5] Y. Kawaharada, K. Kurosaki, H. Muta, M. Uno, S. Ymanaka. *J. Alloys Comp.*, **381**, 9 (2004).
- [6] S. Katsuyama, H. Matsushima, M. Ito. *J. Alloys Comp.*, **385**, 232 (2004).
- [7] L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Goryn, M.G. Shelyapina, V.S. Kasperovich, D. Fruchart, E.K. Hlil, P. Wolfers. *J. Alloys Comp.*, **396**, 64 (2005).
- [8] Yu.V. Stadnyk, V.A. Romaka, Yu.K. Gorelenko, L.P. Romaka, D. Fruchart, V.F. Chekurin. *J. Alloys Comp.*, **400**, 29 (2005).
- [9] O.I. Bodak, V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, Yu.K. Gorelenko, V.F. Chekurin. *Phys. Chem. Solid State*, **6**(1), 120 (2005).
- [10] O.I. Bodak, V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, M.G. Shelyapina, L.P. Romaka, V.F. Chekurin, Yu.K. Gorelenko. *Phys. Chem. Solid State*, **6**(2), 218 (2005).
- [11] Yu.V. Stadnyk, V.A. Romaka, Yu.K. Gorelenko, M.G. Shelyapina, L.P. Romaka. *IX Int. Conf. Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds*. Collected Abstracts (Lviv, Ukraine, 2005) p. 117,
- [12] В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, М.Г. Шеляпина, Д. Фрушарт, В.Ф. Чекурин, Л.П. Ромака, Ю.К. Гореленко. *ФТП*, **40**(2), 136 (2006).
- [13] Ф.Г. Алиев, Н.Б. Брандт, В.В. Козырьков, В.В. Мошалков, Р.В. Сколоздра, Ю.В. Стадник, В.П. Печарский. *Письма ЖЭТФ*, **45**(11), 535 (1987).

- [14] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G.P. Meisner. *Phys. Rev. B*, **59**(13), 8615 (1999).
- [15] A. Slebarski, A. Jezierski, A. Zygmunt, S. Mahl, M. Neumann. *Phys. Rev. B*, **57**(16), 9544 (1998).
- [16] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [17] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) [Пер. с англ.: N.F. Mott, E.A. Davis. *Electron processes in non-crystalline materials* (Oxford, Clarendon Press, 1979)].
- [18] L.G. Akselrud, Yu.N. Grin, P.Yu. Zavali, V.K. Pecharsky, V.S. Fundamenskii. *12th Eur. Crystallographic Meeting*. Collected Abstracts. (M., Nauka, 1989) p. 155.
- [19] H. Akai. *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**, 8045 (1989).
- [20] M. Schröter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy. *Phys. Rev. B*, **52**, 188 (1995).
- [21] J. Tobała, J. Pierre. *J. Alloys Comp.*, **296**, 243 (2000).
- [22] S. Ögüt, K.M. Rabe. *Phys. Rev. B*, **51**, 10443 (1995).

Редактор Л.В. Беляков

Peculiarity in conductivity mechanisms in heavily-doped n -ZrNiSn intermetallic semiconductors

V.A. Romaka^{*,+}, M.G. Shelyapina[^], Yu.K. Gorelenko[•], D. Fruchart[◊], Yu.V. Stadnyk[•], L.P. Romaka[•], V.F. Chekurin^{*}

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

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

^ V.A. Fock Institute of Physics,
St. Petersburg State University,
198504 Petrodvorets, Russia

• Ivan Franko Lviv National University,
79005 Lviv, Ukraine

◊ Laboratoire de Cristallographie, CNRS, BP 166,
38042 Grenoble Cedex 9, France

Abstract An influence of the high concentration of acceptor impurities ($N_A \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) on the electronic structure, Fermi level location, electroconductivity, Seebeck coefficient and magnetic susceptibility in the n -ZrNiSn intermetallic semiconductors was investigated. An importance of both donor and acceptor impurity bands in the heavy-doped n -ZrNiSn conductivity was determined. Conductivity transition from activated to metallic-like types, when changing the acceptor impurities concentration, was observed.