

МЕХАНІЗМИ ПРОВІДНОСТІ ІНТЕРМЕТАЛІЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ n -ZrNiSn, СИЛЬНО ЛЕГОВАНИХ АКЦЕПТОРНИМИ ДОМІШКАМИ Co

О. І. Бодак¹, В. А. Ромака^{2,3}, М. Г. Шеляпіна⁴, Ю. К. Гореленко¹,
Ю. В. Стадник¹, Л. П. Ромака¹, Д. Фрушарт⁵, В. Ф. Чекурін³

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна

²Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

³Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. Підстригача НАН України,
вул. Наукова, 3-6, 79060, Львів, Україна

⁴Інститут фізики ім. В. О. Фока Санкт-Петербурзького національного університету, вул. Ульянівська, 1,
Петродворець, 198504, м. Санкт-Петербург, Росія

⁵Лабораторія кристалографії Національного центру наукових досліджень,
BP 166, 38042, Гренобль, Франція

(Отримано 31 жовтня 2005р.; в остаточному вигляді — 11 квітня 2006р.)

Досліджено вплив значних концентрацій акцепторних домішок Co ($N_A \sim 10^{20}$) на зміну електронної структури, положення рівня Фермі, електропровідності, коефіцієнта Зеебека та магнетної сприйнятливості інтерметалічних напівпровідників n -ZrNiSn. Визначено роль домішкових донорної та акцепторної зон у провідності сильно легovanого n -ZrNiSn. Виявлено перехід провідності від активаційної до металічної при зміні концентрації акцепторних домішок.

Ключові слова: напівпровідник, домішкова зона, провідність, коефіцієнт Зеебека.

PACS number(s): 71.20.Nr; 72.20.Pa; 72.80.Ga; 75.20.Ck; 81.05.Hd

I. ВСТУП

Інтерметалічні сполуки структурного типу MgAgAs, зокрема напівпровідники $M(\text{Ni}, \text{Co})(\text{Sn}, \text{Sb})$ ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$), є одними з найбільш досліджуваних нових термоелектричних матеріалів [1–6]. Експериментальне й теоретичне вивчення впливу значних концентрацій акцепторних і донорних домішок ($N_A, N_D \sim 10^{19} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$) на магнетні та кінетичні явища в n -ZrNiSn і p -TiCoSb відповідно дали змогу визначити роль домішкових зон у провідності цих напівпровідників, запропонувати моделі їх перебудови [7–13]. Відзначимо, що в цитованих працях акцепторні домішки в n -ZrNiSn вводили шляхом заміщення в кристалічній структурі атомів Zr ($4d^2 5s^2$) на Sc ($3d^1 4s^2$), а донорні в p -TiCoSb — заміщенням атомів Co ($3d^7 4s^2$) на Ni ($3d^8 4s^2$).

Оскільки ці напівпровідники є перспективними термоелектричними матеріалами [14, 15], то однією з вимог до них є стабільність електрофізичних параметрів у широкому інтервалі температур. У [16] висунуто припущення, що тривалість гомогенізуючого відпалу ZrNiSn впливає на взаємне розміщення близьких за розмірами атомів Zr та Sn. А тому склад сполуки ZrNiSn з урахуванням розподілу атомів Zr та Sn слід записати формулою $(\text{Zr}_x \text{Sn}_{1-x})\text{Ni}(\text{Sn}_x \text{Zr}_{1-x})$. При $x = 0.5$ розподіл атомів Zr та Sn повністю статистичний (реалізується структурний тип CaF₂), при $x = 1$ — повністю впорядкований (структурний тип MgAgAs).

Досліджуючи вплив гомогенізуючого відпалу на кінетичні та гальваноманетні властивості не легovanих ZrNiSn, HfNiSn, Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn та легovanих акцепторними (In) чи донорними (Sb) домішками, у [17] спо-

стерігали при температурному відпалі набагато більші зміни електроопору, теплопровідності, концентрації носіїв і їх рухливості в HfNiSn, ніж у ZrNiSn та Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn. При цьому розміри атомів Hf та Sn відрізняються набагато більше, ніж Zr та Sn. А тому логічним виглядає висновок, що можливе заміщення позицій Zr та Hf, з одного боку, та Sn, з іншого, є мало ймовірним. Зауважимо також, що спостережені в [17] переходи провідності діелектрик–метал при легуванні напівпровідників пов'язують із залежністю ширини забороненої зони від концентрації домішок, ігноруючи поняттями домішкової провідності, домішкових зон тощо і водночас маючи справу зі значними ($\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$) концентраціями домішок. У [18] на основі досліджень температурних залежностей магнетної сприйнятливості для $M_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiSn}$ ($M = \text{Zr}, \text{Ti}$) також висунуто припущення про зміну ширини забороненої зони напівпровідника залежно від концентрації Ce, який є акцепторною домішкою щодо атомів Zr та Ti.

Ми вважаємо, що в [17, 18] спостерігали не міжзонну активацію носіїв струму, а активацію з рівня Фермі (E_F), зафіксованого кулонівською щільною домішковою зоною, в одну із зон неперервних енергій (залежно від типу домішки). А тому експериментально спостережене зменшення енергії активації зі зростанням концентрації домішок пов'язане не зі зменшенням ширини забороненої зони напівпровідника, а зі зменшенням енергетичної щільності між E_F та краєм зони неперервних енергій. Починаючи з певних концентрацій домішок, ця щільність зникає, рівень Фермі входить у зону неперервних енергій — реалізується перехід провідності діелектрик–метал [9–13, 19, 20].

У запропонованій роботі досліджуємо вплив легу-

вання акцепторними домішками Co на зміну електронної структури, положення рівня Фермі, поведінку електропровідності, коефіцієнта Зеебека, магнетної сприйнятливості, а також на структурні характеристики напівпровідників n -ZrNiSn. Легування n -ZrNiSn здійснювали шляхом заміни атомів Ni ($3d^8 4s^2$) на Co ($3d^7 4s^2$) та утворення твердого розчину $ZrNi_{1-x}Co_xSn$. При цьому концентрація домішок змінювалась від $N_A = 8,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.005$) до $N_A = 1,7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.1$). Зауважимо, що в цьому концентраційному діапазоні акцепторних домішок спостерігаються максимальні значення коефіцієнта термоелектричної потужності матеріалу $Z^* = S^2 \rho$, де S — коефіцієнт Зеебека, ρ — питомий електроопір.

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Зразки твердого розчину $ZrNi_{1-x}Co_xSn$ виготовлено методом електродугової плавки вихідних компонентів на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону. Сплави були піддані гомогенізуючому відпалу при 1070 K протягом 720 год у вакуумованих кварцевих ампулах з наступним плавним охолодженням до кімнатної температури (відпуск) протягом 24 год. Після комплексу електрофізичних та структурних досліджень зразки були повторно піддані гомогенізуючому відпалу при 1070 K протягом 120 год. з наступним швидким охолодженням (гартування). Рентгенівський фазовий аналіз проводили на дифрактометрах ДРОН-2.0 (FeK $_{\alpha}$ -випромінювання) і HZG-4A (CuK $_{\alpha}$ -випромінювання). Розрахунок параметрів ґратки та уточнення кристалічної структури здійснювали за допомогою комплексу програм CSD [21]. Електроопір, коефіцієнт Зеебека щодо міді та магнетна сприйнятливість (χ) (метод Фарадея) були виміряні в ділянці температур 80 ÷ 380 K.

III. РОЗРАХУНОК ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ $ZrNi_{1-x}Co_xSn$.

Розрахунок електронної структури $ZrNi_{1-x}Co_xSn$ здійснювали методом функцій Гріна в наближенні когерентного потенціалу Коррінґи–Кона–Ростокера (KKR–CPA–LDA) [7, 8, 22]. Електронна зарядова густина та кристалічний потенціал вибирали сферично-симетричними в середині сфери та постійними в проміжній ділянці (метод muffin-tin). У сполуках структурного типу MgAgAs лише три з чотирьох можливих атомних позицій із симетрією $\bar{4}3m$ є зайнятими. Для того, щоб збільшити щільність упаковки комірки Вігнера–Зейтца, ми ввели додаткову порожню сферу навколо четвертої, не зайнятої, позиції. Радіуси сфер, що не перекриваються, вибирали так, щоб досягти максимального заповнення комірки Вігнера–Зейтца. Здійснювали розрахунок як повної густини станів (DOS), так і окремих внесків від різних атомів та їх електронних оболонок з $l_{\text{max}} = 2$ для всіх типів

атомів. Процедура самоузгодження виконували доти, поки різниця значень потенціалу не досягала 0.1 mRy.

На рис. 1 подано результати розподілу електронної густини окремо для кожного з компонентів твердого розчину та сумарний розподіл для різних значень x . З рис. 1 виходить, що ZrNiSn є вузькозонним напівпровідником, а рівень Фермі розташовується в забороненій зоні на половині її ширини. Такий висновок узгоджується як з результатами теоретичних розрахунків, здійснених методами псевдопотенціалу [5], KKR [6], так і з експериментальними результатами [1–11].

Заміщення атомів Ni на Co практично не змінює спостережуваних форм розподілу електронної густини. Розрахунки показують, що величина щільності між зоною провідності та валентною зоною практично не залежить від концентрації акцепторних домішок, що також узгоджується з експериментальними результатами [9–11] (винятки становлять висновки авторів згадуваних праць [17, 18]). Легування ZrNiSn акцепторними домішками приводить до дрейфу рівня Фермі в напрямку валентної зони. Уже при концентраціях донорних домішок, що відповідають складам $x > 0.06$, E_F заходить у валентну зону і провідність напівпровідника матиме металічний характер — реалізується перехід провідності діелектрик–метал.

Ми також розраховували густину станів на рівні Фермі $N(E_F)$, яка головню визначається густиною станів d -електронів атомів Co. З рис. 2 випливає, що легування ZrNiSn акцепторними домішками шляхом заміщення атомів Ni на Co приводить до немонотонної залежності $1/N(E_F)$ від концентрації акцепторних домішок. Отриманий результат відрізняється від легування ZrNiSn акцепторними домішками шляхом заміщення атомів Zr на Sc, коли залежність $1/N(E_F)$ від концентрації акцепторних домішок має монотонний характер [8–11].

IV. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Рентгенівські фазовий та структурний аналізи досліджуваних зразків підтвердили, що всі зразки $ZrNi_{1-x}Co_xSn$ є однофазними, розподіл атомів у них відповідає структурному типу MgAgAs (просторова група $F\bar{4}3m$): 4 (Ni + Co) в 4(a) 0 0 0; 4Sn в 4(c) $1/4$ $1/4$ $1/4$; 4 Zr в 4(d) $3/4$ $3/4$ $3/4$.

На рис. 3 та 4 показано температурні залежності електроопору та коефіцієнта Зеебека для відпущених і загартованих зразків n -ZrNiSn для різних концентрацій акцепторних домішок. Для загартованих зразків залежності $\ln \rho(1/T)$ відрізняються принципово. По-перше, провідність загартованих зразків за величиною значно перевищує провідність відпущених (за винятком зразка з $x = 0.02$). По-друге, у цих зразках не спостерігається низькотемпературної активаційної ділянки, яку ми пов'язуємо зі стрибковою провідністю [9–11]. Замість цього, ми спостерігаємо зменшення провідності з підвищенням температури, що характерно для металів.

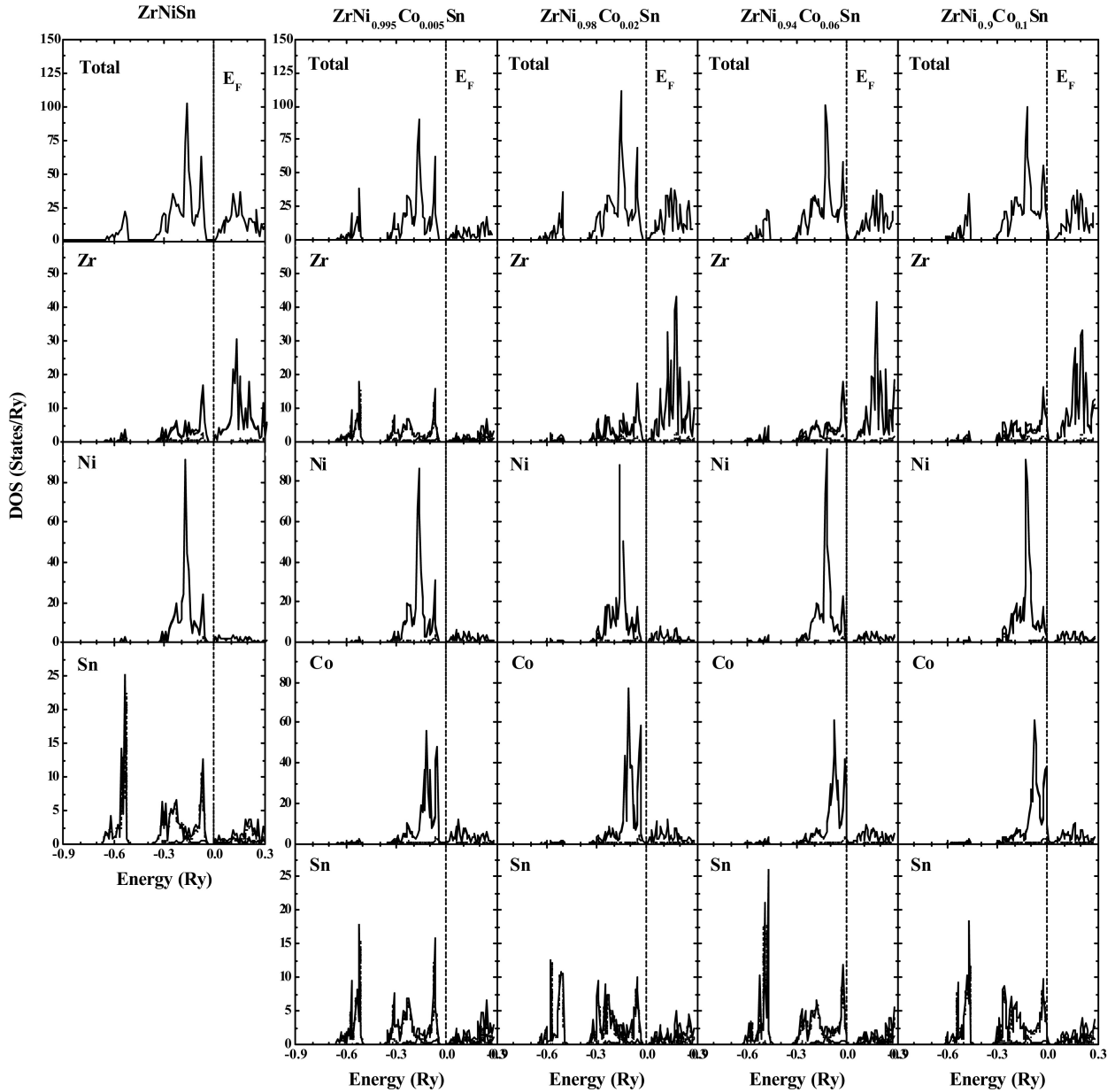


Рис. 1. Розподіл покомпонентної та сумарної густини станів $ZrNiSn$ для різних концентрацій акцепторних домішок.

Для відпущених та загартованих зразків збільшення концентрацій акцепторних домішок приводить до збільшення за абсолютною величиною значень коефіцієнта Зеєбека в ділянці температур, де спостерігається стрибова провідність відпущених зразків, причому знак коефіцієнта вказує, що переважаючий внесок у провідність здійснюють вільні дірки, які утворилися при йонізації акцепторних домішок. Крім того, на залежностях $S(1/T)$ для $x = 0.005 \div 0.06$ з'являються екстремуми, положення яких зміщуються в ділянку вищих температур при збільшенні концентрації акцепторних домішок. Екстремуми засвідчують результат щонайменше двох конкуруючих механізмів провідності: вільних дірок (ділянка низьких температур) та вільних електронів — результат йонізації

неконтрольованих донорних домішок при вищих температурах.

Із підвищенням температури після максимумів спостерігаємо лінійну залежність $S(1/T)$ аж до зміни знака для $x = 0.005 \div 0.02$. Для значень $x > 0.04$ коефіцієнт Зеєбека в досліджуваному температурному інтервалі має додатні значення. Для $x \geq 0.06$ максимуми $S(1/T)$ перебувають за межами температурного інтервалу експерименту і провідність визначається лише вільними дірками — реалізується перехід провідності діелектрик–метал.

Аналіз залежностей $\ln \rho(1/T)$, $S(1/T)$ для відпущених та загартованих зразків свідчить, що в загартованих зразках концентрація носіїв, які беруть участь в електропровідності, значно перевищує концентра-

цію у відпущених зразках. Той факт, що при високих температурах навіть при концентраціях акцепторних домішок $N_A = 3.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.02$) коефіцієнт Зеебека змінює знак у досліджуваному інтервалі температур, свідчить про наявність у зразках значної кількості неконтрольованих донорних домішок.

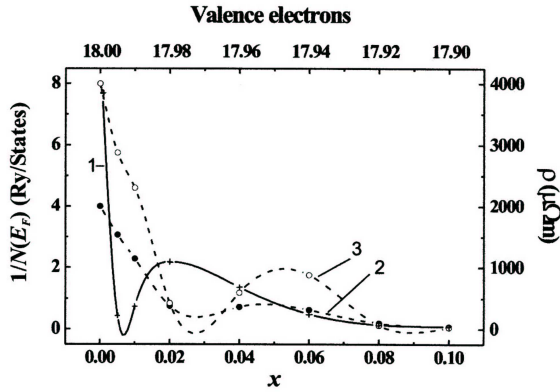


Рис. 2. Залежності $1/N(E_F)$ (1) та питомого електроопору ρ відпущених зразків n -ZrNiSn при 80 К (2) та 300 К (3) від концентрації акцепторних домішок.

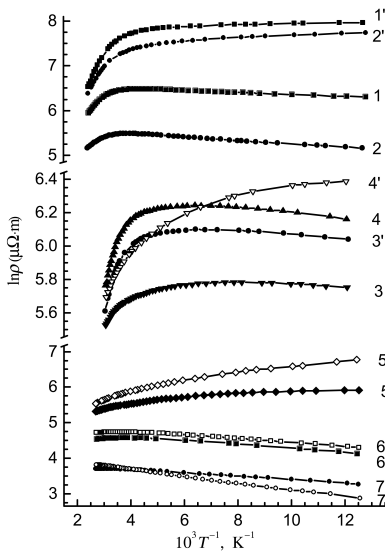


Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору ρ загартованих та відпущених (зі штрихами) n -ZrNiSn для різних концентрацій акцепторних домішок N_A : 1 — $8.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.005$); 2 — $1.7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.01$); 3 — $3.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.02$); 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 — $1.7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.1$).

Подані на рис. 5 та 6 залежності провідності, коефіцієнта Зеебека та магнетної сприйнятливості (лише для відпущених зразків при 300 К) відображають механізми провідності в n -ZrNiSn. На залежностях $S(x)$ та $\sigma(x)$ з'являються осциляції, подібні до тих, які ми спостерігали в загартованих напівпровідниках n -

ZrNiSn при легуванні акцепторними домішками шляхом заміщення Zr на Sc [9–11].

Подібно до екстремумів на залежностях $S(1/T)$, екстремуми на залежностях $S(x)$ також є результатом кількох конкуруючих процесів. Для відпущених зразків зростання на залежності $S(x)$ ($0.005 \leq x < 0.02$) свідчить про зменшення внеску в провідність напівпровідника вільних електронів через появу та збільшення внеску в провідність вільних дірок, а зменшення $S(x)$ ($x \geq 0.02$) — на переважаючий внесок вільних дірок у загальну провідність напівпровідників. Це твердження узгоджується з висновками, які випливають як з аналізу залежностей $\sigma(x)$ для відпущених зразків, так і з результатів теоретичних розрахунків зміни густини станів на рівні Фермі від концентрації домішок (рис. 2). Справді, оскільки провідність напівпровідника пропорційна густині станів на рівні Фермі ($\sigma \sim N(E_F)$, а $S \sim k_B T / E_F$, то спостережена синхронність у поведінці $S(x)$ та $\sigma(x)$ при $0.005 \leq x \leq 0.02$ та при $x \geq 0.02$ є зрозумілою. Зростання $S(x)$ вказує на зменшення густини станів на рівні Фермі, що викликане зміною ступеня компенсації напівпровідника і, як результат, незначним падінням $\sigma(x)$ (при $T = 300 \text{ К}$). Цей висновок підтверджує поведінка магнетної сприйнятливості $\chi(x)$ (досліджені напівпровідники є парамагнетиками Паулі, в них $\chi \sim N(E_F)$). У ділянці концентрацій акцепторних домішок, коли на залежності $\chi(x)$ спостерігається спад ($x \leq 0.01$), водночас для $S(x)$ — зростання. При $x \geq 0.02$ на залежностях $\chi(x)$ спостерігається монотонне зростання, а на залежності $S(x)$ — спад.

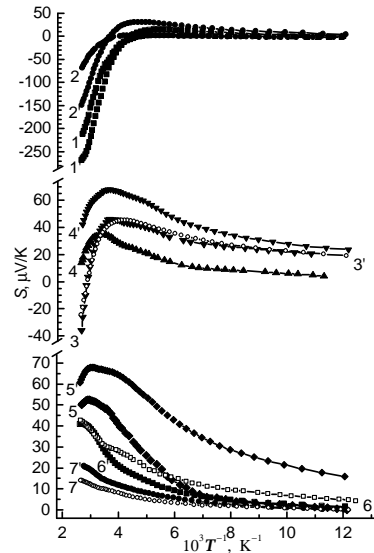


Рис. 4. Температурні залежності коефіцієнта Зеебека S загартованих та відпущених (зі штрихами) n -ZrNiSn для різних концентрацій акцепторних домішок N_A : 1 — $8.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; 2 — $1.7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 3 — $3.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 4 — $7.0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 5 — $1.1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$; 6 — $1.4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$; 7 — $1.7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

Підсумовуючи сказане для відпущених зразків, зазначимо, що провідність напівпровідників n -ZrNiSn

при менших концентраціях акцепторних домішок ($x < 0.01$) та значних концентраціях домішок ($x > 0.07$) визначається, відповідно, електронами зони провідності та дірками валентної зони. У ділянці проміжних концентрацій акцепторних домішок ($0.01 \leq x \leq 0.07$) провідність визначається щонайменше трьома механізмами: активація електронів у зону провідності, активація дірок у валентну зону, стрибкова провідність по локалізованих станах. Для загартованих зразків поведінка $S(x)$ повністю корелює з $\sigma(x)$, як це спостерігаємо у відпущених зразках. Як можна бачити з рис. 6, максимумам залежності $\sigma(x)$ відповідають мінімуми $S(x)$. Осцилюючий характер $S(x)$ та $\sigma(x)$ відображає динаміку зміни густини станів на рівні Фермі. Це пов'язано з процесами перебудови домішкових донорної та акцепторної зон напівпровідника в результаті зміни як ступеня компенсації, так і розмірів зон та їх розташування щодо країв зон неперервних енергій.

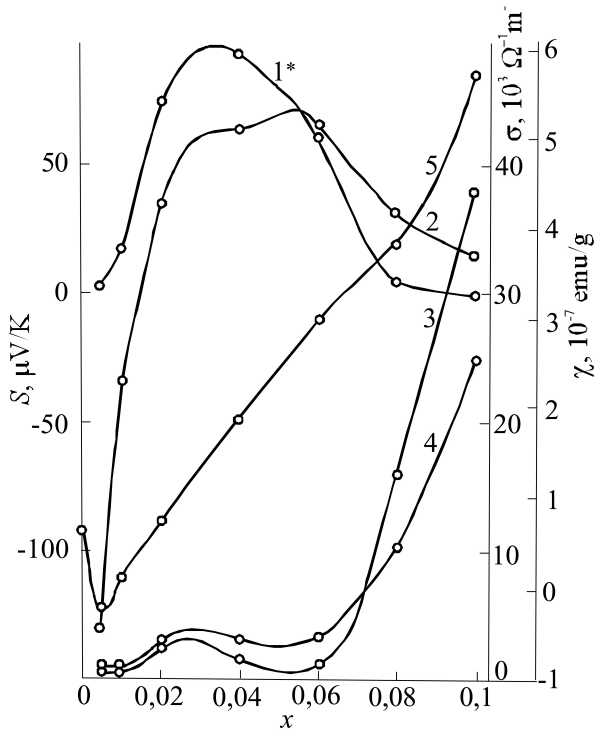


Рис. 5. Залежності коефіцієнта Зеебека S при 80 К (1) та 300 К (2*), електропровідності σ при 80 К (3) та 300 К (4), магнетної сприйнятливості χ (5) від концентрації акцепторних домішок для відпущених зразків $n\text{-ZrNiSn}$; * — масштаб по осі ординат збільшено в 4 рази.

Застосовані в [9–11] моделі однієї домішкової зони в легованому акцепторними домішками напівпровіднику $n\text{-ZrNiSn}$ чи донорними домішками $p\text{-TiCoSb}$ не можна використати в нашому випадку через високу концентрацію неконтрольованих донорних домішок, які, як ми припускаємо, утворюють власну домішкову донорну зону. Свідченням цього може слугувати наведений нижче якісний аналіз механізмів активаційних процесів у досліджуваних сильно легованих напівпровідниках. З температурних залежностей коефіцієнта

Зеебека S ,

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

де коефіцієнт A залежить від природи розсіяння і взятий за 1 [20], та провідності σ ,

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

визначено величину енергії активації з рівня Фермі для обох типів зразків. Для відпущених зразків:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{x=0.005} &= 252 \text{ meV}; & \varepsilon_{x=0.01} &= 216 \text{ meV}; \\ \varepsilon_{x=0.02} &= 115 \text{ meV}; & \varepsilon_{x=0.04} &= 75 \text{ meV}, \end{aligned}$$

для загартованих —

$$\begin{aligned} \varepsilon_{x=0.005} &= 145 \text{ meV}; & \varepsilon_{x=0.01} &= 91 \text{ meV}; \\ \varepsilon_{x=0.02} &= 116 \text{ meV}; & \varepsilon_{x=0.04} &= 45 \text{ meV}. \end{aligned}$$

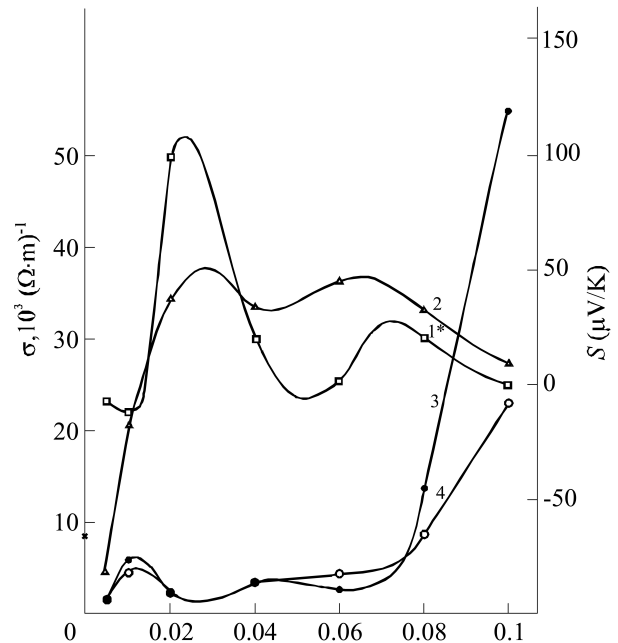


Рис. 6. Залежності коефіцієнта Зеебека S при 80 К (1*) та 300 К (2), електропровідності σ при 80 К (3) та 300 К (4) від концентрації акцепторних домішок для загартованих зразків $n\text{-ZrNiSn}$; * — масштаб по осі ординат збільшено в 5 разів.

Як можна бачити, для відпущених зразків зі збільшенням концентрації акцепторних домішок енергія активації монотонно зменшується. Якщо припустити, що відбувається активація електронів з рівня Фермі в зону провідності, то зменшення енергії активації означає рух рівня Фермі в напрямку зони провідності, коли ми вводимо акцепторну домішку. Така ситуація є типовою для напівпровідників і спостерігається в напівпровідниках електронного типу провідності при переході від випадку сильної компенсації ($1 - K \ll 1$) до слабкої ($K = N_A/N_D \ll 1$), коли рівень Фермі дрейфує з дна до вершини домішкової донорної зони [19].

Вище ми зазначали, що екстремуми на залежностях $S(x)$ та $S(1/T)$ пов'язані, зокнайменше, з внесками в провідність вільних електронів (результат йонізації донорних домішок) та вільних дірок (йонізації акцепторних домішок). А тому не зрозуміло, як відповідно до наведених вище значень енергій активації для відпущених зразків пояснити в моделі однієї до-

норної зони дрейф рівня Фермі до вершини домішкової валентної зони при тому, що основними носіями при $x > 0.02$ є вільні дірки і рівень Фермі відповідно до умови електронейтральності мав би фіксуватися близько до середини забороненої зони (при умові сумірності концентрацій донорних та акцепторних домішок).

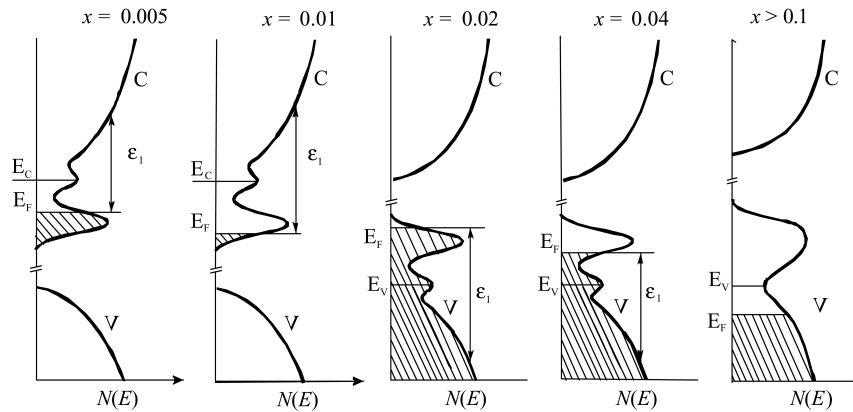


Рис. 7. Модель перебудови домішкових зон $n\text{-ZrNiSn}$ при легуванні акцепторними домішками.

З поведінки $S(x)$ та $\chi(x)$ для відпущених зразків у діапазоні концентрацій акцепторних домішок $0 < x \leq 0.02$ можна припустити, що при зміні ступеня компенсації напівпровідника за описаним вище механізмом [19] рівень Фермі дрейфує з дна до вершини домішкової донорної зони. Це приводить до зменшення енергії активації електронів у зону провідності. При концентраціях акцепторних домішок ($x \geq 0.02$), що перевищують концентрацію неконтрольованих донорних домішок, відбувається перекомпенсація напівпровідника з n - на p -тип провідності, а рівень Фермі фіксуватиметься домішковою акцепторною зоною. Реалізується ситуація сильної компенсації напівпровідника, і рівень Фермі буде біля вершини домішкової акцепторної зони. Подальше збільшення концентрації акцепторних домішок приводить до реалізації ситуації слабкої компенсації ($N_D/N_A \ll 1$), а рівень Фермі дрейфує з вершини домішкової акцепторної зони до її дна і при $x > 0.08$ заходить у ділянку неперервних енергій валентної зони — реалізується перехід провідності діелектрик–метал [8–11, 19, 20]. Спостережуване зменшення енергії активації для зразків з $x = 0.02$ та $x = 0.04$ має наведене вище пояснення.

Ці міркування також пояснюють немонотонну зміну енергії активації зі збільшенням концентрації акцепторних домішок для загартованих зразків, особливо не логічний, на перший погляд, стрибок значень для $x = 0.01$ та $x = 0.02$.

З рис. 6 випливає, що максимум залежності $S(x)$ припадає на значення $x \approx 0.02$, при тому, що основними носіями вже є дірки. Тобто для загартованих зразків зменшення енергії активації для $x = 0.005$ та $x = 0.01$ відбувається за описаним вище механізмом у результаті дрейфу рівня Фермі з дна до вершини до-

мішкової донорної зони. Зменшення ж енергії активації для $x = 0.02$ та $x = 0.04$ відбувається в результаті дрейфу рівня Фермі з вершини до дна домішкової акцепторної зони. А тому монотонне зменшення енергії активації залежно від концентрації акцепторних домішок для відпущених зразків є випадковим, оскільки активація відбувається з різних домішкових рівнів і в різні зони неперервних енергій. Наведені вище значення енергій активації можна умовно розбити на дві групи і дати відповідь на поставлене вище триєдине запитання: для $x = 0.005 \div 0.01$ та $x = 0.02 \div 0.04$ електрони та дірки активуються з донорної та акцепторної домішкових зон у зону провідності та у валентну зону відповідно, (рис. 7). Така немонотонність у зміні енергії активації від концентрації акцепторних домішок знаходить своє підтвердження в немонотонній залежності $1/N(E_F)$ від x (рис. 2).

Максимум на залежності $S(x)$ при $x \approx 0.07$ для загартованих зразків, а також відповідний йому мінімум на $\sigma(x)$ при $T = 300$ К, очевидно, пов'язаний з фіксацією рівня Фермі краєм рухливості валентної зони [9–11, 20].

V. ВИСНОВКИ

Відповідність між даними теоретичних розрахунків та експериментальними результатами зокрема, передбачений та спостережений перехід провідності метал–діелектрик, немонотонний характер поведінки густини станів на рівні Фермі та осцилююча поведінка провідності, коефіцієнта Зеебека, магнетної сприйнятливості залежно від концентрації акцепторних домішок у сильно легуваних інтерметалічних напівпро-

відників n -ZrNiSn свідчать про правильність вибраної моделі для оцінки результатів.

Оскільки досліджували одні й ті ж зразки, які були піддані різним режимам охолодження після гомогенізуючого відпалу, то, на нашу думку, саме режим охолодження суттєво змінюють ступінь локальних деформацій кристалітів у відпущених та загартованих зразках. Наявність різного ступеня локальних деформацій унаслідок різних способів термообробки напів-

провідників, крім іншого, по-різному задає положення рівня Фермі, концентрації основних та неосновних носіїв струму.

Роботу виконано в межах грантів Національної академії наук України (№ 0106U000594), Російського Фонду фундаментальних досліджень (№ 05-02-16731-а) та Міністерства освіти і науки України (№ 0106U001299, № 0104U002297).

-
- [1] O. I. Bodak, V. V. Padlyak, Yu. V. Stadnyk, J. Pierre, A. V. Tkachuk, L. P. Romaka, Yu. K. Gorelenko, J. Alloys Comp. **317–318**, 357 (2001).
- [2] Yu. Xia, V. Ponnambalam, A. L. Pope, S. J. Poon, T. M. Tritt, J. Appl. Phys. **88**, 1952 (2000).
- [3] Y. Kawaharada, K. Kurosaki, H. Muta, M. Uno, S. Ymanaka. J. Alloys Comp. **381**, 9 (2004).
- [4] S. Katsuyama, H. Matsushima, M. Ito. J. Alloys Comp. **385**, 232 (2004).
- [5] S. Öpüt, K. M. Rabe, Phys. Rev. B **51**, 10443 (1995).
- [6] J. Tobola, J. Pierre, J. Alloys Comp. **296**, 243 (2000).
- [7] M. G. Shelyapina, N. Kobluk, L. Romaka, Yu. Stadnyk, O. Bodak, E. K. Hlil, P. Wolfers, D. Fruchart, J. Tobola, J. Alloys Comp. **347**, 43 (2002).
- [8] 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).
- [9] Yu. V. Stadnyk, V. A. Romaka, Yu. K. Gorelenko, L. P. Romaka, D. Fruchart, V. F. Chekurin, J. Alloys Comp. **400**, 29 (2005).
- [10] О. І. Бодак, В. А. Ромака, Ю. В. Стадник, М. Г. Шеляпіна, Д. Фрушарт, Л. П. Ромака, В. Ф. Чекурін, Ю. К. Гореленко, Журн. фіз. досл. **9**, 243 (2005).
- [11] В. А. Ромака, Ю. В. Стадник, М. Г. Шеляпіна, Д. Фрушарт, В. Ф. Чекурін, Л. П. Ромака, Ю. К. Гореленко, Фіз. техн. полупр. **40**, 136 (2006).
- [12] О. І. Бодак, В. А. Ромака, Ю. В. Стадник, М. Г. Шеляпіна, Л. П. Ромака, В. Ф. Чекурін, Ю. К. Гореленко, Фіз. хім. тверд. тіла. **6**, 218 (2005).
- [13] В. А. Ромака, М. Г. Шеляпіна, Ю. В. Стадник, Д. Фрушарт, Л. П. Ромака, В. Ф. Чекурін, Фіз. техн. полупр. **40**, 796 (2006).
- [14] О. І. Бодак, В. А. Ромака, Ю. К. Гореленко, М. Г. Шеляпіна, Ю. В. Стадник, Л. П. Ромака, В. Ф. Чекурін, Д. Фрушарт, А. М. Горинь, Фіз. хім. тверд. тіла. **7**, 76 (2006).
- [15] В. А. Ромака, Д. Фрушарт, Ю. В. Стадник, Ю. К. Гореленко, М. Г. Шеляпіна, Л. П. Ромака, В. Ф. Чекурін, Фіз. техн. полупр. **40**, прийнята до друку (2006).
- [16] Ф. Г. Алиев, Н. Б. Брандт, В. В. Козырьков, В. В. Моцалков, Р. В. Сколздр, Ю. В. Стадник, В. К. Печарский, Письма журн. эксп. теор. физ. **45**, 535 (1987).
- [17] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli, G. P. Meisner, Phys. Rev. B **59**, 8615 (1999).
- [18] A. Slebarski, A. Jezierski, A. Zygmunt, S. Mahl, M. Neumann, Phys. Rev. B **57**, 9544 (1998).
- [19] Б. И. Шкловский, А.Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников* (Москва, Наука, 1979).
- [20] Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах* (Москва, Мир, 1982); [Переклад з англійської (Oxford, Clarendon Press, 1979)].
- [21] L. G. Akselrud, Yu. N. Grin, P. Yu. Zavali, V. K. Pecharsky, V. S. Fundamenskii, *12th European Crystallographic Meeting. Coll. Abstract* (Moscow, Nauka, 1989).
- [22] H. Akai, J. Phys. Cond. Matt. **1**, 211 (1989).

CONDUCTION MECHANISMS IN INTERMETALLIC n -ZrNiSn SEMICONDUCTORS HEAVILY DOPED WITH ACCEPTOR Co IMPURITIES

O. I. Bodak¹, V. A. Romaka^{2,3}, M. G. Shelyapina⁴, Yu. K. Gorelenko¹, Yu. V. Stadnyk¹, L. P. Romaka¹, D. Fruchart⁵, V. F. Chekurin³

¹Ivan Franko National University of Lviv, 6 Kyryla i Mefodija St., UA-79005, Lviv, Ukraine, e-mail: gorelenko_yuriy@franko.lviv.ua

²National University "Lvivska Politechnika", 12 Bandera St., UA-79013 Lviv, Ukraine, e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

³Ya. Pidstryhach Institute of Applied Problems of Mechanics and Mathematics National Academy of Sciences of Ukraine, 3-b Naukova St., UA-79060 Lviv,

⁴V. A. Fock Institute of Physics, St. Petersburg State University, 1 Ulyanovskaya St., Petrodvorets, UA-198504, St.-Petersburg, Russia, e-mail: marinashelyapinna@mail.ru

⁵Laboratoire de Cristallographie, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France, e-mail: daniel.fruchart@grenoble.cnrs.fr

The influence of a high concentration of the acceptor impurities Co (N_A of about 10^{20} cc⁻¹) on the electronic structure, the Fermi level location, electroconductivity, the Seebeck coefficient and magnetic susceptibility in

the n -ZrNiSn intermetallic semiconductor were investigated. The importance of both the donor impurity and the acceptor impurity bands in the heavily doped n -ZrNiSn conduction were determined. The transition of the conduction from the activated- to a metallic-like type while the acceptor impurities concentration is changing, was observed.