

О.І. Бодак³, В.А. Ромака^{1,2}, Ю.К. Гореленко³, Ю.В. Стадник³, В.Ф. Чекурін²,
Л.П. Ромака³, М.Г. Шеляпіна⁴, Д. Фрушарт⁵, А.М. Горинь³

Механізми провідності сильно легованих інтерметалічних напівпровідників n -ZrNiSn. Експериментальні результати

¹Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна, E-mail: yromaka@polynet.lviv.ua;

²Інститут прикладних проблем механіки і математики імені Я. Підстригача НАН України, вул. Наукова, 3-б, 79060, Львів, Україна;

³Львівський національний університет імені І.Франка, вул.Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна;

⁴Інститут фізики імені 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.

Запропонована модель перебудови домішкових донорної та акцепторної зон n -ZrNiSn при легуванні акцепторними домішками. Встановлено, що в сильно легованих інтерметалічних напівпровідниках n -ZrNiSn для однакових концентрацій акцепторних домішок швидко охолодження зразків після гомогенізуючого віддалу (гартування) в порівнянні з довготривалим (відпуск) суттєво змінює положення рівня Фермі, концентрації основних та неосновних носіїв струму.

Ключові слова: напівпровідник, домішкова зона, електропровідність, коефіцієнт Зеебека

Стаття постуила до редакції 07.11.2005; прийнята до друку 15.01.2006

Вступ

Експериментальні та теоретичні дослідження впливу акцепторних та донорних домішок ($N_A, N_D \sim 10^{19} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$) на магнітні та кінетичні явища в n -ZrNiSn та p -TiCoSb відповідно дозволили нам вперше визначити роль домішкових зон в провідності напівпровідників структурного типу MgAgAs та запропонувати моделі перебудови домішкових зон для різного типу домішок при зміні їх концентрації, а також спостерігати передбачені теоретичними розрахунками переходи провідності діелектрик-метал, які, як ми вважаємо, є переходами Андерсона [1-5]. Зауважимо, що в цитованих вище роботах акцепторні домішки в n -ZrNiSn вводилися шляхом заміни в кристалічній структурі Zr ($4d^25s^2$) на Sc ($3d^14s^2$), а донорні домішки в p -TiCoSb – шляхом заміни Co ($3d^74s^2$) на Ni ($3d^84s^2$).

Оскільки дані напівпровідники є перспективними термоелектричними матеріалами, то однією з вимог до них є стабільність електрофізичних параметрів в широкому інтервалі температур та визначення факторів, які можуть неконтрольовано змінювати параметри напівпровідника. В [6] було висунуте припущення, що тривалість гомогенізуючого віддалу 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 представляти формулою $(Zr_xSn_{1-x})Ni(Sn_xZr_{1-x})$. При $x = 0,5$ розподіл атомів Zr та Sn повністю статистичний (реалізується структурний тип CaF₂), при $x = 1$ – повністю впорядкований (структурний тип MgAgAs). Автори [7], досліджуючи вплив віддалу на кінетичні та гальваноманітні властивості чистих ZrNiSn, HfNiSn, Zr_{0,5}Hf_{0,5}NiSn та легованих акцепторними (In) чи донорними (Sb) домішками, спостерігали при температурному відпалі набагато більшій зміні електроопору, теплопровідності, концентрації носіїв та їх рухливості в HfNiSn, ніж в 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 малоімовірним і не визначальним за зміну електрофізичних параметрів вказаних напівпровідників. Зауважимо також, що спостережувані в [7] переходи провідності діелектрик-метал при легуванні напівпровідників автори пов'язують з залежністю ширини забороненої зони від температури, ігноруючи поняттями домішкової провідності, домішкових зон тощо, при тому, що зайняті їх формуванням, вводячи значні

($\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$) концентрації домішок. В [8] на основі досліджень температурних залежностей магнітної сприйнятливості для $M_{1-x}Ce_xNiSn$ ($M = Zr, Ti$) також висунуте припущення про зменшення ширини забороненої зони напівпровідника від концентрації Ce. Принагідно зауважимо, що Ce є акцепторною домішкою по відношенню до Zr та Ti. Ми вважаємо, що спостережуване в [7,8] зменшення енергії активації з ростом концентрації домішок пов'язане не з схлопуванням забороненої зони напівпровідника, а зі зміною ступеню компенсації і, як результат, рухом рівня Фермі, який фіксується в кулонівській щільності домішкової зони, в напрямку тієї чи іншої зони неперервних енергій (в залежності від типу домішки) з наступним входженням в зони неперервних енергій і переходом провідності від активаційної до металічної [2-5].

В запропонованій роботі досліджувалися поведінка електропровідності, коефіцієнту Зеебека, магнітної сприйнятливості та структурні характеристики n-ZrNiSn при легуванні акцепторними домішками різних концентрацій шляхом заміни Ni ($3d^84s^2$) на Co ($3d^74s^2$) та утворення твердого розчину заміщення $ZrNi_{1-x}Co_xSn$. 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 саме в цьому концентраційному діапазоні акцепторних домішок спостерігаються максимальні значення коефіцієнту термоелектричної потужності матеріалу ($Z = S^2 \cdot \sigma$). Крім того, значні концентрації домішок дозволяють спостерігати особливості кінетичних характеристик напівпровідників при достатньо високих температурах [9-10].

I. Методика експерименту

Зразки твердого розчину $ZrNi_{1-x}Co_xSn$ виготовлені методом електродугової плавки вихідних елементів на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону. Сплави були піддані гомогенізуючому відпалу при 1070 K протягом 720 год. у вакуумованих кварцових ампулах з наступним плавним охолодженням до кімнатної температури на протязі 24 год. Після здійснення комплексу електрофізичних та структурних досліджень зразки були повторно піддані гомогенізуючому відпалу при 1070 K на протязі 120 год. з наступним швидким охолодженням по методиці, що застосовується в кристалохімії при вивченні ізотермічних перерізів багатокомпонентних систем. Рентгенівський фазовий аналіз здійснювався на дифрактометрах ДРОН-2.0 (FeK α -випромінювання) і HZG-4A (CuK α -випромінювання). Розрахунок параметрів ґратки та уточнення кристалічної структури, а також вимірювання електроопору (ρ), коефіцієнту Зеебека (S) по відношенню до міді та магнітної сприйнятливості (χ) (метод Фарадея) в області температур 80÷380 K здійснювалось по методиці, описаній в [2].

II. Результати експерименту та їх обговорення

На рис. 1 та 2 представлені температурні залежності електроопору та коефіцієнту Зеебека для відпущених та загартованих зразків n-ZrNiSn для різних концентрацій акцепторних домішок. Для загартованих зразків залежності $\ln\rho(1/T)$ відрізняються принципово. По-перше, провідність загартованих зразків по величині значно перевищує провідність відпущених (за виключенням зразка з $x = 0,02$). По-друге, в даних зразках не спостерігається низькотемпературної активаційної ділянки, яку ми пов'язуємо з стрибковою провідністю. Замість цього ми спостерігаємо зменшення провідності з ростом температури, що є характерним для металів з їх зонною провідністю та зростаючим вкладом в провідність з ростом температури механізмів розсіяння.

Для відпущених та загартованих зразків збільшення концентрацій акцепторних домішок призводить до збільшення за абсолютною величиною значень коефіцієнта Зеебека в області температур, де спостерігається стрибкова провідність відпущених зразків, причому знак коефіцієнта вказує, що переважаючий вклад в провідність здійснюють вільні дірки, що утворилися при іонізації акцепторних домішок. Крім того, на залежностях $S(1/T)$ для $x = 0,005-0,06$ з'являються екстремуми, положення яких зміщуються в область вищих температур з збільшенням концентрації акцепторних домішок. Екстремуми засвідчують результат щонайменше двох конкуруючих механізмів провідності: вільних дірок, що утворилися в результаті іонізації контрольованих акцепторних домішок (область низьких температур) та вільних електронів – результат іонізації неконтрольованих донорних домішок при відносно високих температурах. Звідси слідує важливий висновок, що глибина залягання донорних рівнів є більшою, ніж акцепторних відносно країв зони провідності та валентної зони відповідно.

З ростом температури після максимумів має місце лінійна залежність $S(1/T)$ аж до зміни знаку для $x = 0,005-0,02$. Для значень $x > 0,04$ коефіцієнт Зеебека в досліджуваному температурному інтервалі має додатні значення. Для $x \geq 0,06$ максимуми $S(1/T)$ знаходяться за межами температурного інтервалу експерименту і провідність визначається лише вільними дірками

Аналіз залежностей $\ln\rho(1/T)$, $S(1/T)$ для відпущених та загартованих зразків свідчить, що в загартованих зразках концентрація носіїв, що беруть участь в електропровідності значно перевищує таку 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 в досліджуваному інтервалі температур, свідчить про наявність в зразках значних концентрацій неконтрольованих донорних домішок.

Приведені на рис. 3 та 4 залежності провідності,

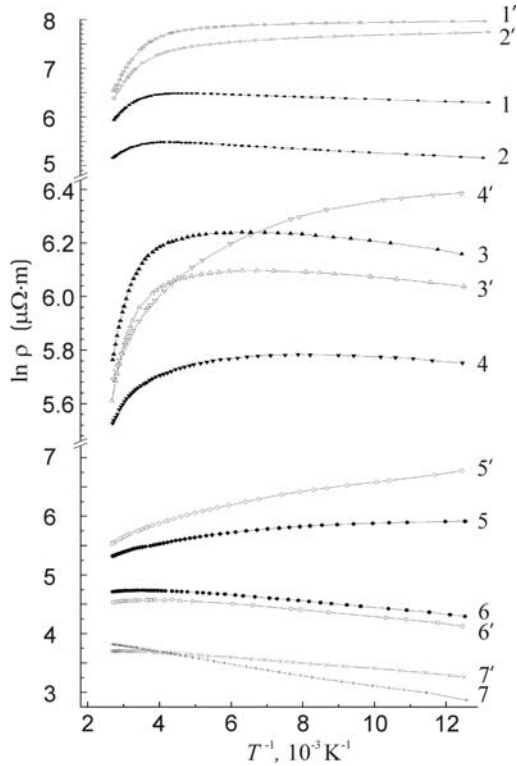


Рис. 1. Температурні залежності питомого електроопору ρ загартованих (без штрихів) та відпущених (з штрихами) ZrNiSn для різних концентрацій акцепторних домішок N_A :
 1 – $8,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x=0,005$); 2 – $1,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x=0,01$); 3 – $3,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x=0,02$); 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 – $1,7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x=0,1$).

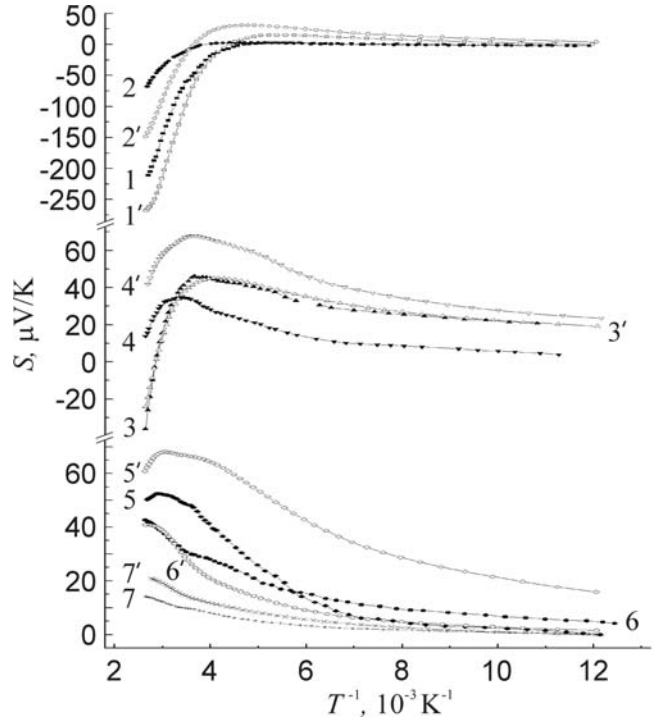


Рис. 2. Температурні залежності коефіцієнту Зеебека S загартованих (без штрихів) та відпущених (з штрихами) ZrNiSn для різних концентрацій акцепторних домішок N_A :
 1 – $8,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; 2 – $1,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 3 – $3,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 4 – $7,0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 5 – $1,1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$; 6 – $1,4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$; 7 – $1,7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

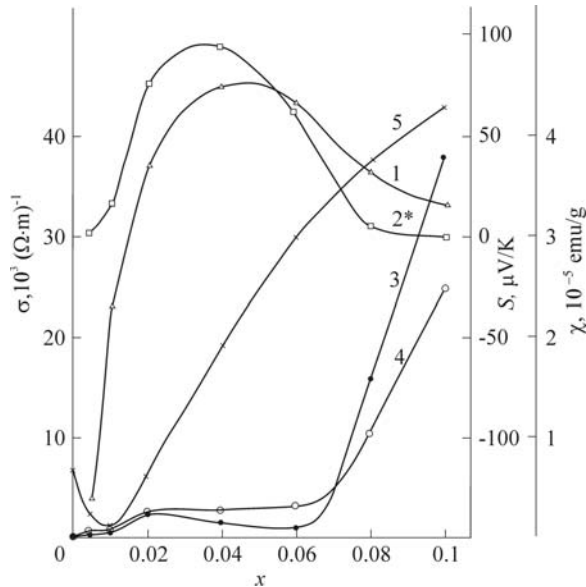


Рис. 3. Залежності коефіцієнту Зеебека S при 80 К (1) та 300 К (2*), електропровідності σ при 80 К (3) та 300 К (4), магнітної сприйнятливості χ (5) від концентрації акцепторних домішок для відпущених зразків *n*-ZrNiSn; * – масштаб по осі ординат збільшений в 4 рази.

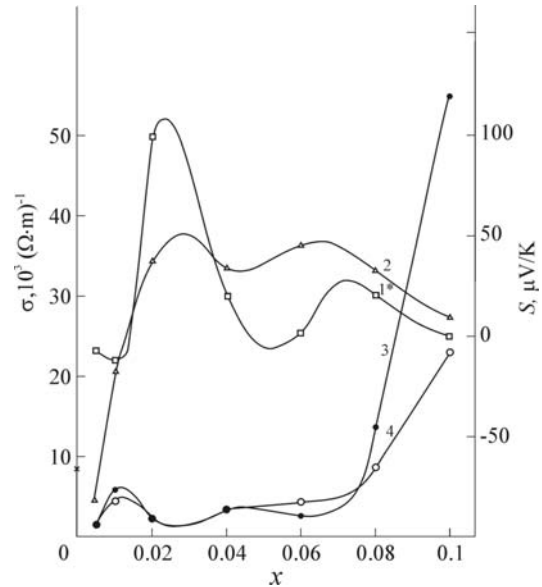


Рис. 4. Залежності коефіцієнту Зеебека S при 80 К (1*) та 300 К (2), електропровідності σ при 80 К (3) та 300 К (4) від концентрації акцепторних домішок для загартованих зразків *n*-ZrNiSn; * – масштаб по осі ординат збільшений в 5 разів.

коефіцієнта Зеебека та магнітної сприйнятливості (лише для відпущеного зразка при 300 К) більш

реальніше відображають механізми провідності в досліджуваних зразках n-ZrNiSn. Так, для загартованих зразків на залежностях $S(x)$ та $\sigma(x)$ з'являються осциляції, подібні до тих, які ми спостерігали в загартованих напівпровідниках n-ZrNiSn при введенні акцепторних домішок шляхом заміни Zr на Sc [2,3].

Подібно до екстремумів на залежностях $S(1/T)$, екстремуми на залежностях $S(x)$ також є результатом кількох конкуруючих процесів. Для відпущених зразків ріст на залежності $S(x)$ ($0,005 \leq x < 0,02$) свідчить про зменшення вкладу в провідність напівпровідника вільних електронів через появу та збільшення вкладу в провідність вільних дірок, а зменшення $S(x)$ ($x \geq 0,02$) – на переважаючий вклад вільних дірок в загальну провідність напівпровідників. Дане твердження кореспондується з висновками, які слідують з аналізу залежностей $\sigma(x)$ для відпущених зразків. Дійсно, оскільки провідність напівпровідника пропорційна густині станів на рівні Фермі ($\sigma \sim N(E_F)$) а $S \sim k_B T / E_F$, то спостережувана синхронність в поведінці $S(x)$ та $\sigma(x)$ при $0,005 \leq x \leq 0,02$ та при $x \geq 0,02$ є зрозумілою. Ріст $S(x)$ вказує на зменшення густини станів на рівні Фермі, що викликано зміною ступеня компенсації напівпровідника і, як результат, незначним падінням $\sigma(x)$ (при $T = 300$ К). Даний висновок підтверджує поведінка магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (досліджувані напівпровідники є парамагнетиками Паулі, в яких $\chi \sim N(E_F)$). В області концентрацій акцепторних домішок, коли на залежності $\chi(x)$ спостерігається падіння має ($x \leq 0,01$), в той же час для $S(x)$ – ріст. При $x \geq 0,02$ на залежностях $\chi(x)$ спостерігається монотонний ріст, а на залежності $S(x)$ – падіння.

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. В області проміжних концентрацій акцепторних домішок ($0,01 \leq x \leq 0,07$) провідність визначається щонайменше трьома механізмами: активація електронів в зону провідності, активація дірок в валентну зону, стрибкова провідність по локалізованих станах.

Для випадку загартованих зразків поведінка $S(x)$ повністю кореспондується з $\sigma(x)$, як це має місце у відпущених зразках. Як можна бачити з рис. 4, максимумам залежності $\sigma(x)$ відповідають мінімуми $S(x)$. Осцилюючий характер $S(x)$ та $\sigma(x)$ відображає динаміку зміни густини станів на рівні Фермі. Це повинно бути пов'язане з процесами перебудови домішкових донорної та акцепторної зон напівпровідника в результаті зміни як ступеня компенсації, так і розмірів зон та їх розташування відносно вершин зон неперервних енергій. Застосовані в [2-5] моделі однієї домішкової зони в легованих акцепторними домішками

напівпровіднику n-ZrNiSn чи донорними домішками р-TiCoSb не можуть бути застосовані в нашому випадку через високу концентрацію неконтрольованих донорних домішок, які, як ми припускаємо, утворюють свою домішкову донорну зону. Свідченням цього може служити приведений нижче якісний аналіз механізмів активаційних процесів в досліджуваних сильно легованих напівпровідниках. Іншими словами, спробуємо дати відповідь на триєдине запитання: що, звідки і куди.

З температурних залежностей коефіцієнту Зеєбека S

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

де коефіцієнт A залежить від природи розсіяння і взятий нами за 1 [10] та провідності σ

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

визначені значення енергії активації з рівня Фермі для обох типів зразків. Для відпущених зразків: $E_{x=0,005} = 252$ меВ; $E_{x=0,01} = 216$ меВ; $E_{x=0,02} = 115$ меВ; $E_{x=0,04} = 75$ меВ, для загартованих – $E_{x=0,005} = 145$ меВ; $E_{x=0,01} = 91$ меВ; $E_{x=0,02} = 116$ меВ; $E_{x=0,04} = 45$ меВ. Як можна бачити, для відпущених зразків з ростом концентрації акцепторних домішок енергія активації зменшується. Якщо припустити, що має місце активація електронів з рівня Фермі в зону провідності, то зменшення енергії активації означає рух рівня Фермі в напрямку зони провідності при тому, що 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 [9].

Вище ми зазначали, що екстремуми на залежностях $S(x)$ та $S(1/T)$ пов'язані, щонайменше, з вкладом в провідність вільних електронів (результат іонізації донорних домішок) та вільних дірок (іонізації акцепторних домішок).

А тому не зрозуміло, як у відповідності до приведених вище значень енергій активації для відпущених зразків пояснити в моделі однієї донорної зони дрейф рівня Фермі до вершини домішкової валентної зони при тому, що основними носіями при $x > 0,02$ є вільні дірки і рівень Фермі у відповідності до умови електронейтральності мав би фіксуватися близько середини забороненої зони (при умові співмірності концентрацій донорних та акцепторних домішок та їх іонізації).

З поведінки $S(x)$ та $\chi(x)$ для відпущених зразків в діапазоні концентрацій акцепторних домішок $0 < x \leq 0,02$ можна припустити, що при зміні ступеню компенсації напівпровідника по описаному вище механізму [9] рівень Фермі дрейфує з дна до вершини домішкової донорної зони. При цьому енергія активації електронів в зону провідності зменшується. При концентраціях акцепторних домішок ($x \geq 0,02$), що перевищують концентрацію неконтрольованих донорних домішок, відбувається перекомпенсація напівпровідника з n- на р- провідності а рівень Фермі буде фіксуватися

домішковою акцепторною зоною. При цьому реалізується ситуація сильної компенсації напівпровідника і рівень Фермі буде знаходитися біля вершини домішкової акцепторної зони. Подальше збільшення концентрації акцепторних домішок приводять до реалізації ситуації слабкої компенсації ($N_D/N_A \ll 1$) а рівень Фермі дрейфує з вершини домішкової акцепторної зони до її дна, а при $x > 0,08$ заходить в область неперервних енергій валентної зони [1-5, 9, 10]. Спостережуване зменшення енергії активації для зразків з $x = 0,02$ та $x = 0,04$ має приведені вище пояснення.

Наведені міркування також пояснюють результати зміни енергії активації з ростом концентрації акцепторних домішок для загартованих зразків, особливо, на перший погляд, не логічний стрибок значень для $x = 0,01$ та $x = 0,02$ (отримані результати багаторазово перемірялися і не несуть випадкового характеру). З рис. 4 видно, 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 по описаному вище механізму в результаті дрейфу рівня Фермі з дна до вершини домішкової 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 від концентрації акцепторних домішок для відпущених зразків є випадковим, оскільки активація відбувається з різних домішкових рівнів і в різні зони неперервних енергій. Приведені 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 відповідно активуються з донорної та акцепторної домішкових зон в зону провідності та в валентну зону.

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 [2-5, 10].

Той факт, що у відпущених зразках n -ZrNiSn значення провідності в порівнянні з загартованими набагато менші, не спостерігаються осциляції $S(x)$,

$\sigma(x)$ та $\chi(x)$, що пов'язані з значним вкладом в загальну провідність домішкової провідності, свідчить про менший вклад в дефектоутворення напівпровідників структурного типу MgAgAs процесу відпуску в порівнянні з гартуванням. Оскільки ми досліджували одні і ті ж зразки, які були піддані різним режимам охолодження після гомогенізуючого відпалу, то, на нашу думку, саме механізм охолодження полікристалічних напівпровідників структурного типу MgAgAs задає положення рівня Фермі, концентрації основних та неосновних носіїв струму. При різних режимах охолодження полікристалічних зразків, крім іншого, суттєво змінюється ступінь локальних деформацій кристалітів відпущеного та загартованого зразків, на що вказують попередні результати структурних досліджень. Встановлення ступеню деформацій в відпущених та загартованих полікристалічних напівпровідниках структурного типу MgAgAs та розрахунок їх електронної структури є предметом наступної роботи.

Робота виконана в рамках грантів НАН України (№ 0102U000454) та Міністерства освіти і науки України (№ 0103U001887, № 0104U002297).

Бодак О.І. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії (КНХ);
Ромака В.А. – кандидат фізико-математичних наук, доцент, старший науковий співробітник;
Гореленко Ю.К. – старший науковий співробітник
Стадник Ю.В. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Чекурін В.Ф. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач відділу математичних проблем механіки неоднорідних ;
Ромака Л.П. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Шалаяніна М.Г. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Фрушарт Д. – доктор наук, професор, завідувач Лабораторією кристалографії;
Горинь А.М. – науковий співробітник.

- [1] L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Goryn, M.G. Shelyapina, V.S. Kasperovich, D. Fruchart, E.K. Hlil, P. Wolfers. Electronic structure of $Ti_{1-x}Sc_xNiSn$ and $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ solid solutions // *J. Alloy. Compd.*, **396**, p. 64-68 (2005).
- [2] Yu.V. Stadnyk, V.A. Romaka, Yu.K. Gorelenko, L.P. Romaka, D. Fruchart, V.F. Chekurin. Metal-insulator transition induced by changes in composition in the $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ solid solution range // *J. Alloy. Compd.*, **400**, pp. 29-32 (2005).
- [3] О.І. Бодак, В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, Ю.К. Гореленко, В.Ф. Чекурін. Перехід провідності метал-діелектрик, викликаний зміною складу твердого розчину $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ // *ФХТТ*, **6**(1), сс. 120-123 (2005).
- [4] Yu.V. Stadnyk, V.A. Romaka, M.G. Shelyapina, D. Fruchart, Yu.K. Gorelenko, L.P. Romaka, A.V. Tkachuk, V.F. Chekurin. Impurity band effect on $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ conduction. Donor impurities // *J. Alloy. Compd.* (to be published).

- [5] О.І. Бодак, В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, М.Г. Шеляпіна, Л.П. Ромака, В.Ф. Чекурін, Ю.К. Гореленко. Роль домішкової зони в провідності твердого розчину $TiCo_{1-x}Ni_xSb$. Донорні домішки // *ФХТТ*, **6**(2), сс. 28-33 (2005).
- [6] Ф.Г. Алиев, Н.Б. Брандт, В.В. Козырьков, В.В. Мошчалков, Р.В. Сколоздра, Ю.В. Стаднык, В.К. Печарский. Диэлектризация вакансионных интерметаллических систем $RNiSn$ ($R = Zr, Hf, Ti$) // *Письма в ЖЭТФ*, **45**(11), сс. 535-537 (1987).
- [7] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G.P. Meisner. Transport properties of pure and doped $MNiSn$ ($M=Zr, Hf$) // *Phys. Rev. B*, **59**(13), pp. 8615-8621 (1999).
- [8] A. Slebarski, A. Jezierski, A. Zygmunt, S. Mahl, M. Neumann. Suppression of the gap energy in $Zr-Ni-Sn$ and $Ti-Ni-Sn$ by partial substitution of Zr and Ti by Ce // *Phys. Rev. B*, **57**(16), pp. 9544-9549 (1998).
- [9] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М. 416 с. (1979).
- [10] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М., 368с. [переклад з англійської: N.F. Mott, E.A. Davis. *Electron processes in non-crystalline materials*.-Oxford, Clarendon Press, 1979) (1982).

О.І. Бодак³, V.A. Romaka^{1,2}, Yu.K. Gorelenko³, Yu.V. Stadnyk³,
V.F. Chekurin¹, L.P. Romaka³, D. Fruchart⁴, A.M. Horyn³

Conductivity Mechanisms in Heavy-Doped n -ZrNiSn Intermetallic Semiconductors. Experiments

¹National University "Lvivska Politechnika", Bandera Str. 12, 79013 Lviv, Ukraine, E-mail: yromaka@polynet.lviv.ua;

²Ya. Pidstryhach Institute of Applied Problems of Mechanics and Mathematics National Academy of Sciences of Ukraine, 3-b Naukova Str., 79060 Lviv,

³Ivan Franko Lviv National University, Kyryl and Mephodiy Str. 6, 79005 Lviv; Ukraine

⁴B.A. Fock Institute of Physics, St. Petersburg State University, Ulyanovskaya 1, Petrodvorets, 198504, St.-Petersburg, Russia; E-mail: marina@ms4828.spb.edu.

⁵Laboratoire de Cristallographie, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France.

It was established a substantial Fermi level displacement and changes in majority and minority change carriers concentration for heavy-doped n -ZrNiSn intermetallic semiconductors. These alternations take place for the materials with identical acceptor impurities concentrations depending on fast or slow cooling (quenching or tempering) the polycrystalline samples after homogenizing heat treatment. The scheme of the donor and acceptor impurity bands reconstruction in n -ZrNiSn compound doped by acceptor impurities was proposed.