

В.А. Ромака<sup>1,2</sup>, П. Рогль<sup>3</sup>, Ю.В. Стадник<sup>4</sup>, Л.П. Ромака<sup>4</sup>,  
Д. Качаровський<sup>5</sup>, Р.О. Корж<sup>2</sup>, В.Я. Крайовський<sup>2</sup>, О.І. Лах<sup>6</sup>

## Особливості структурних, енергетичних та кінетичних характеристик твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$

<sup>1</sup>Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. Підстригача НАН України, вул. Наукова, 3-б, Львів, 79060, Україна, e-mail: [yromaka@polynet.lviv.ua](mailto:yromaka@polynet.lviv.ua);

<sup>2</sup>Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна;

<sup>3</sup>Інститут фізичної хімії Віденського університету, вул. Верінгерштрассе, 42, Відень, А-1090, Австрія, e-mail: [peter.franz.rogl@univie.ac.at](mailto:peter.franz.rogl@univie.ac.at);

<sup>4</sup>Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна, e-mail: [stadnyk\\_yuriy@franko.lviv.ua](mailto:stadnyk_yuriy@franko.lviv.ua);

<sup>5</sup>Інститут низьких температур і структурних досліджень Польської Академії наук, Р.О. Бокс 1410, 50-950, Броцлав, Польща, e-mail: [D.Kaczorowski@int.pan.wroc.pl](mailto:D.Kaczorowski@int.pan.wroc.pl);

<sup>6</sup>АТЗТ «НВО «Термоприлад» ім. В.І. Лаха, вул. Наукова, 3, Львів, 79060, Україна, e-mail: [thermo2007@ukr.net](mailto:thermo2007@ukr.net).

Досліджено особливості кристалічної та електронної структур, кінетичні та енергетичні характеристики напівпровідникового твердого розчину  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  у діапазонах:  $T = 80\div 400$  К,  $N_A^{\text{Ru}} \approx 9,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0,005$ )  $\div 5,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0,03$ ). Встановлено природу механізму одночасного генерування структурних дефектів донорної та акцепторної природи, що призводить до зміни ширини забороненої зони, ступеню компенсації напівпровідника і визначає його властивості.

**Ключові слова:** напівпровідник, електропровідність, електронна структура.

Стаття поступила до редакції 23.10.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

### Вступ

Запропонована робота продовжує дослідження механізмів провідності  $n$ - $\text{HfNiSn}$  [1-3] як при різних способах легування, так і типу домішок, а оптимізація параметрів напівпровідника шляхом сильного легування [4] призводить до високих значень термоелектричної добротності [5]. У [1-3] встановлено, що кристалічна структура  $\text{HfNiSn}$  є неупорядкованою: позиція  $4a$  атомів  $\text{Hf}$  ( $5d^2 6s^2$ ) до  $\sim 1\%$  зайнята атомами  $\text{Ni}$  ( $3d^8 4s^2$ ), що генерує у кристалі донори, пояснюючи механізм «априорного легування» напівпровідника донорами. Формула сполуки з урахуванням утворених дефектів набуде вигляду:  $(\text{Hf}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{NiSn}$ ,  $y \leq 0,01$ . Уведення у  $\text{HfNiSn}$  атомів  $\text{Co}$  ( $3d^7 4s^2$ ) та  $\text{Rh}$  ( $4d^8 5s^1$ ) [2, 3] шляхом заміщення  $\text{Ni}$  ( $4c$ ) призводило до появи акцепторів, а введення атомів  $\text{Sb}$  ( $4d^{10} 5s^2 5p^3$ ) у позицію  $4b$  шляхом заміщення  $\text{Sn}$  ( $4d^{10} 5s^2 5p^2$ ) – донорів. Легування  $n$ - $\text{HfNiSn}$  переліченими домішками змінювало електронну структуру напівпровідника, зокрема, ширину забороненої зони  $\varepsilon_g$ , положення рівня

Фермі  $\varepsilon_F$  тощо.

У даній роботі досліджено процеси легування  $n$ - $\text{HfNiSn}$  атомами  $\text{Ru}$ , зокрема, умови та механізми входження атомів  $\text{Ru}$  у матрицю напівпровідника як із залученням рентгенівських методів аналізу [6], так і розрахунків електронної структури методом Корінгі-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [7]. Зразки синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого опору ( $\rho$ ) та коефіцієнта термо-ЕРС ( $\alpha$ ) у діапазонах:  $T = 80\div 400$  К,  $N_A^{\text{Ru}} \approx 9,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0,005$ )  $\div 5,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0,03$ ). Методи досліджень наведено в [1].

### I. Дослідження кристалічної та електронної структур $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$

Рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що зразки  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ ,  $x = 0\div 0,03$ , є однофазними, дифрактограми індексуються у

структурному типі MgAgAs. У зразках з більшим вмістом Ru ( $x > 0,03$ ) наявні сліди інших фаз, вказуючи на обмежену розчинність Ru. Атоми Ru ( $4d^7 5s^1$ ), заміщаючи у позиції 4c атоми Ni, генерують у кристалі дефекти акцепторної природи. У такому разі формула сполуки набере вид:  $(\text{Hf}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Ni}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ ,  $y \leq 0,01$ ,  $x = 0 \div 0,03$ , де  $y$  – частка атомів Ni у позиції 4a атомів Hf [1];  $x$  – частка атомів Ru у позиції 4c атомів Ni. Враховуючи, що елементарна комірка HfNiSn деформована через зайняття  $\sim 1\%$  позиції атомів Hf атомами Ni, то процес витіснення атомів Ni ( $r_{\text{Ni}} = 0,124 \text{ нм}$ ) з позиції 4a і зайняття її атомами Hf ( $r_{\text{Hf}} = 0,158 \text{ нм}$ ) приведе до збільшення значень  $a(x)$  (рис. 1). Якщо на цей процес накласти ще і заміщення атомів Ni також більшими атомами Ru ( $r_{\text{Ru}} = 0,132 \text{ нм}$ ), то на ділянці концентрацій  $0 < x \leq 0,01$  нахил залежності  $a(x)$  буде доволі крутим, бо його визначають згадані два фактори.

Після витіснення атомів Ni з позиції 4a (при  $x \approx 0,01$ ), швидкість зміни  $a(x)$  (кут нахилу) зменшується і визначається лише різницею атомних радіусів Ni та Ru. Цей процес проявляється на ділянці  $0,01 < x \leq 0,02$  залежності  $a(x)$  (рис. 1). На ділянці концентрацій Ru,  $0,02 \leq x \leq 0,03$ , значення  $a(x)$  зменшуються, що було неочікуваним, бо не вписувалося у логіку прийнятого механізму входження атомів домішки у структуру сполуки HfNiSn [2, 3].

Уточнення кристалічної структури  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  методом порошку показало, що фактор невідповідності  $R_{\text{Br}}$  моделі структури експериментальним результатам не перевищує 4%. У той же час, через незначну кількість атомів Ru в структурі HfNiSn (з точки зору рентгенівського методу [6]) нам не вдалося однозначно визначити модель просторового розташування атомів в  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ . Річ у тім, що значення  $R_{\text{Br}}$  фактору для упорядкованого варіанту структури були незначно меншими від значень  $R_{\text{Br}}$  для неупорядкованого

варіанту.

Таким чином, рентгенівський метод дослідження кристалічної структури  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  не дозволив несуперечливо пояснити динаміку просторового розташування атомів у матриці напівпровідника. Однозначно лише встановлено, що при легуванні  $n$ -HfNiSn атомами Ru у кристалі одночасно відбувається зменшення та ліквідація структурних дефектів донорної природи у результаті витіснення  $\sim 1\%$  атомів Ni з позиції Hf (4a) та генерація акцепторів у результаті заміщення атомів Ni (4c) атомами Ru. Однак не ідентифіковані процеси, що спричинили зменшення значень  $a(x)$   $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  на ділянці  $0,02 \leq x \leq 0,03$ , адже саме вони, як ми покажемо нижче, визначають властивості напівпровідника.

Для прогнозування поведінки рівня Фермі  $\epsilon_F$ , ширини забороненої зони  $\epsilon_g$  та кінетичних характеристик  $n$ -HfNiSn, легованого Ru, здійснено розрахунок розподілу електронної густини (DOS) для упорядкованого варіанту структури (рис. 1,б) з урахуванням двох відомих механізмів одночасної зміни числа дефектів у кристалі: зменшення та ліквідація донорів при витісненні  $\sim 1\%$  атомів Ni з позиції Hf та утворення акцепторів при заміщенні Ni (4c) атомами Ru. Розрахунки підтвердили висновок структурних досліджень стосовно механізму зміни ступеню компенсації напівпровідника  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ . Цей результат проявляється у поведінці рівня Фермі  $\epsilon_F$ , який при найменших концентраціях домішки Ru дрейфує від краю зони провідності у напрямі валентної зони, яку згодом перетне. Такий процес буде супроводжуватися зміною типу основних носіїв струму напівпровідника – від електронів в  $n$ -HfNiSn до дірок в  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ ,  $x \geq 0,01$ .

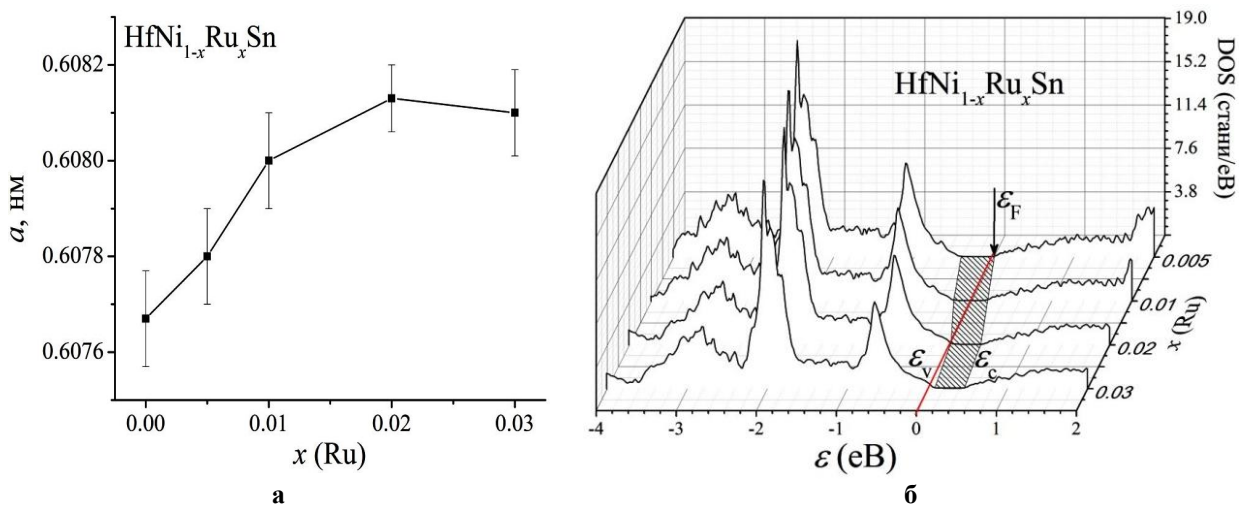


Рис. 1. Зміна значень періоду кристалічної ґратки  $a(x)$  (а) та розподіл електронної густини DOS (б)  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ .

## II. Дослідження кінетичних характеристик $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$

Температурні залежності питомого електроопору  $\ln \rho(1/T)$  та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(1/T)$  для зразків  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ ,  $x = 0 \div 0,03$ , показано на рис. 2, на яких присутні високо- та низькотемпературні активаційні ділянками, що є типовим для сильнолегованих та компенсованих напівпровідників (СЛКН) [8]. Із активаційних ділянок  $\ln \rho(1/T)$  обчислено значення енергій активації з рівня Фермі  $\epsilon_F$  на рівень протікання зони провідності  $\epsilon_1^p$  та стрибки електронів  $\epsilon_3^p$  по станах з енергіями, близькими до  $\epsilon_F$ , а з ділянок залежностей  $\alpha(1/T)$  – значення енергій активації  $\epsilon_1^\alpha$  та  $\epsilon_3^\alpha$ , що дають, відповідно, значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації [9].

Легування  $n\text{-HfNiSn}$  найменшими концентраціями Ru стрімко збільшує значення питомого опору, наприклад, при 80 К, від  $\rho(x=0) = 107,1 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$  до  $\rho(x=0,005) = 8775,8 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$  та  $\rho(x=0,01) = 9970,1 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$  (рис. 3а). Така поведінка

$\rho(x)$  засвідчує, що у кристалі утворилися акцептори, які зменшують концентрацію вільних електронів шляхом їх виморожування на домішковий акцепторний рівень (зону). Даний результат було передбачено розрахунками DOS  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  (рис. 1,б).

Прозорою з фізичної точки зору та прийнятих моделей просторового розташування атомів і електронної структури  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  видавалася поведінка залежності  $\rho(x)$  і при більших концентраціях домішки Ru,  $x > 0,01$ . Ми вважали, що при збільшенні концентрації акцепторів рівень Фермі підійде до стелі валентної зони, що спричинить зростання концентрації вільних дірок, які будуть за цих умов основними носіями електричного струму, а значення опору почне зменшуватися. Однак, знак коефіцієнта термо-ерс  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  в усьому діапазоні концентрацій та температур залишався від'ємним (рис. 2). Отже, при концентраціях Ru,  $x > 0,01$ , ми і надалі спостерігаємо активацію електронів з рівня Фермі  $\epsilon_F$  на рівень протікання зони провідності. Постає запитання: що ж тоді призвело до зменшення значень  $\rho(x)$   $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  при  $x > 0,01$ ?

Така поведінка  $\rho(x)$   $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  при  $x > 0,01$  є можливою лише за умови генерування у кристалі донорів. А тому можемо припустити, що легування  $n\text{-HfNiSn}$  атомами Ru спричиняє одночасне

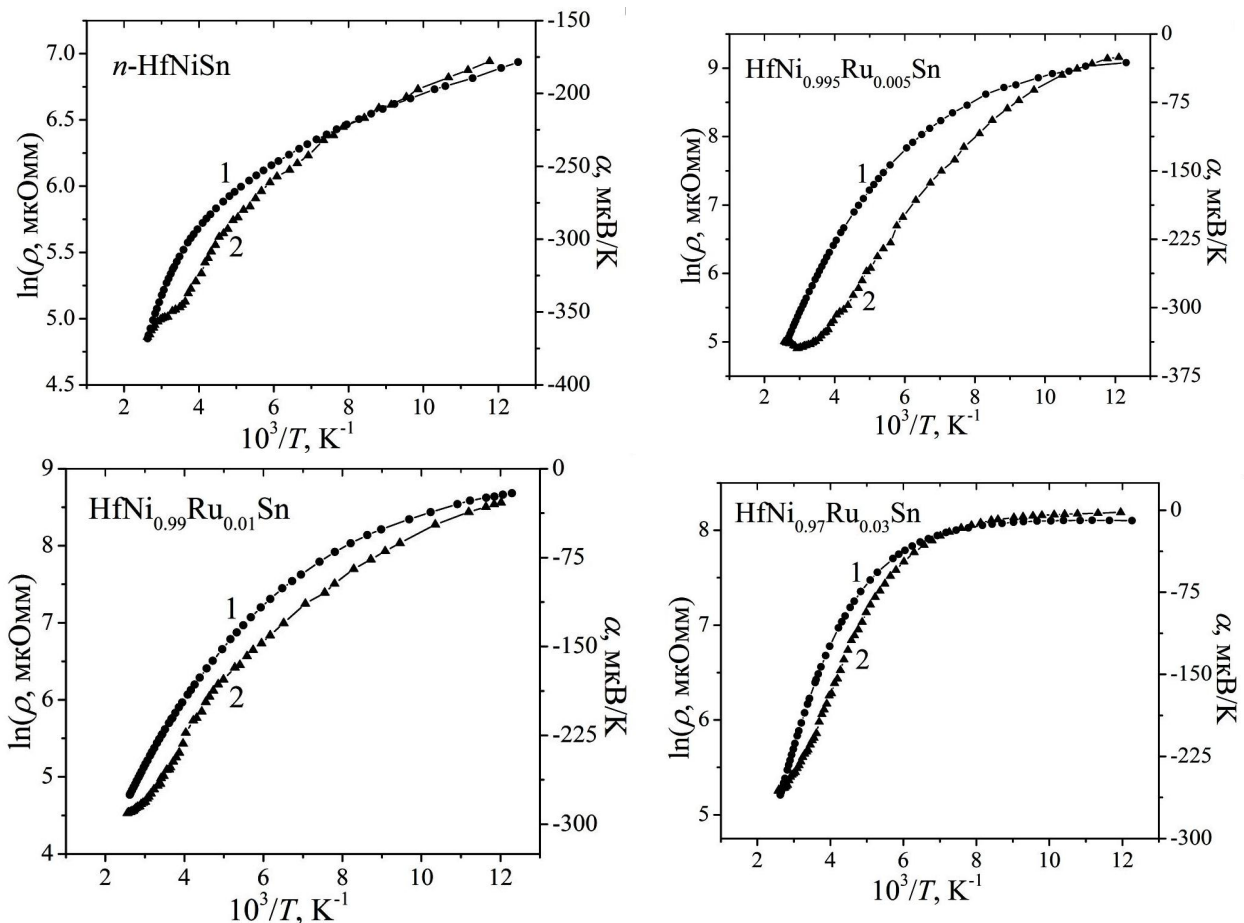


Рис. 2. Температурні залежності питомого опору  $\rho$  (1) та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$  (2)  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ .

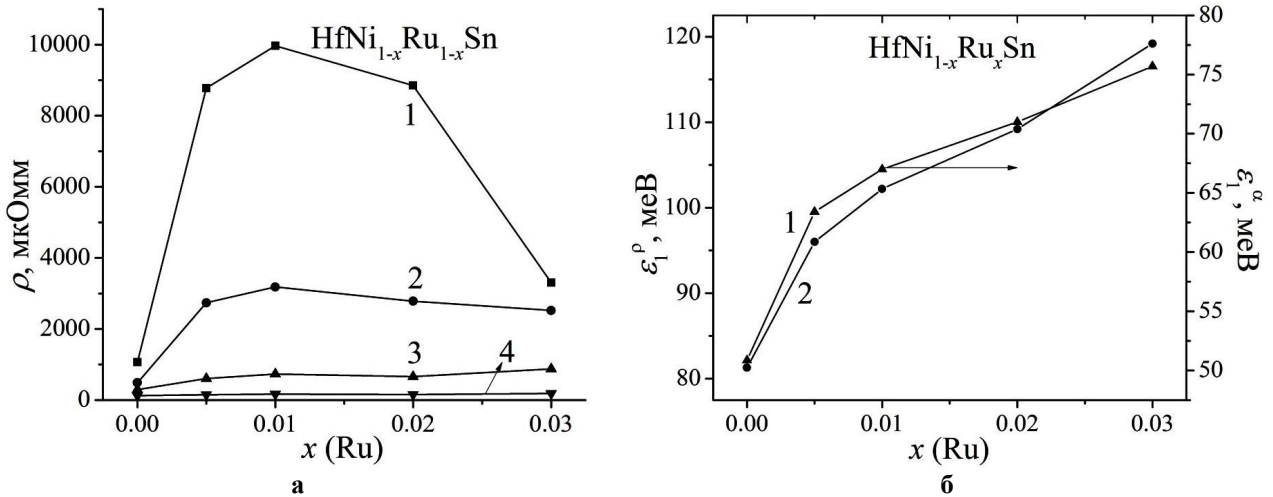


Рис. 3. Зміна значень питомого опору  $\rho$  при різних температурах: 1 –  $T = 80$  К; 2 –  $T = 160$  К; 3 –  $T = 250$  К; 4 –  $T = 380$  К (а) та енергій активації  $\epsilon_1^\alpha$  (1),  $\epsilon_1^\beta$  (2) (б)  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ .

генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи за невстановленим механізмом, що змінює електронну структуру напівпровідника, зокрема, ширину забороненої зони, густину станів на рівні Фермі тощо.

Свідченням того, що легування  $n$ - $\text{HfNiSn}$  атомами Ru генерує у кристалі акцептори є характер дрейфу рівня Фермі  $\epsilon_F$  (рис. 3,б). Так, введення у напівпровідник найменших концентрацій домішки приводить до відходу рівня Фермі від рівня протікання зони провідності на величину  $\epsilon_1^p(x = 0,005) = 96,1$  меВ, а при  $x = 0,03$  рівень Фермі відійде на відстань  $\epsilon_1^p(x = 0,03) = 119,2$  меВ. Враховуючи, що ширина забороненої зони  $n$ - $\text{HfNiSn}$   $\epsilon_g = 287,7$  меВ, то зрозуміло, що рівень Фермі  $\epsilon_F$  ще не перетне середину забороненої зони. З іншого боку, така поведінка  $\epsilon_F$  при значних концентраціях акцепторів ( $N_A^{\text{Ru}} \approx 5,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0,03$ )). можлива лише за наявності механізму генерування донорів у кристалі. Те, що рівень Фермі повільно, але рухається у напрямі валентної зони (рис. 3,б), свідчить, що в  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  швидкість генерування акцепторів є більшою, ніж донорів.

Привертаємо увагу на ще одну особливість залежності  $\epsilon_1^p(x)$   $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ . На ділянці  $x = 0 \div 0,005$  швидкість дрейфу рівня Фермі  $\epsilon_F$  становить:  $\Delta \epsilon_F / \Delta x_{\text{Ru}} \approx 29,8$  меВ/(Ru). У той же час, залежність  $\epsilon_1^p(x)$  на ділянці  $x > 0,005$  змінює нахил, а швидкість руху  $\epsilon_F$  зменшується більше, ніж у три рази і становить:  $\Delta \epsilon_F / \Delta x_{\text{Ru}} \approx 9,3$  меВ/(Ru). Причиною того, що залежність  $\epsilon_1^p(x)$   $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  змінює нахил при  $x > 0,005$  є прояв механізму

зменшення та ліквідації донорів на ділянці  $x = 0 \div 0,005$  через витіснення Ni з позиції  $4a$  атомів Hf.

Доказом того, що у  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  одночасно зростає концентрація акцепторів та донорів, тобто зростає ступінь компенсації, слугує характер зміни значень енергій активації  $\epsilon_1^\alpha$  та  $\epsilon_3^\alpha$  (рис. 3,б). Можемо стверджувати, що при легуванні  $n$ - $\text{HfNiSn}$  домішкою Ru зростає ступінь компенсації, на що вказує ріст амплітуди модуляції великомасштабної флуктуації від значень  $\epsilon_1^\alpha(x = 0) = 50,9$  меВ до  $\epsilon_1^\alpha(x = 0,03) = 75,7$  меВ (рис. 3,б). Одночасно відбувається зменшення енергії активації стрибкової провідності  $\epsilon_3^p$  (від  $\epsilon_3^p(x = 0) = 8,7$  меВ до  $\epsilon_3^p(x = 0,03) = 0,7$  меВ) та глибини потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації  $\epsilon_3^\alpha$  (від  $\epsilon_3^\alpha(x = 0) = 9,4$  меВ до  $\epsilon_3^\alpha(x = 0,03) = 1,1$  меВ).

Таким чином, неможливо пояснити поведінку кінетичних та енергетичних характеристик  $n$ - $\text{HfNiSn}$ , легованого Ru, на основі раніше встановлених механізмів зміни ступеню компенсації напівпровідника [1-3]. Окрім того, результати розрахунку DOS (рис. 1,б) не є адекватними експериментальним результатам. А це означає, що підходи стосовно просторового розташування атомів у реальному кристалі, покладені в основу розрахунків, не відображають реального стану у кристалі. Нижче, застосовуючи метод оптимізації моделі кристалічної структури на основі результатів розрахунку електронної структури та фізичних властивостей напівпровідника [4], буде запропоновано механізм одночасного генерування у кристалі  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  акцепторів та донорів, що дозволяє пояснити отримані результати.



### III. Уточнення кристалічної та електронної структур $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$

Оскільки нам до кінця не зрозумілий механізм утворення структурних дефектів у  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ , вирішимо зворотну задачу. Відомо, що для розрахунку енергії електрона у першій зоні Бріллоена необхідно знати розташування атомів в елементарній комірці. З іншого боку, найменші структурні зміни змінюють локальну симетрію та DOS. А тому адекватність результатів розрахунку DOS результатам експерименту передбачає, що модель структури відображає просторове розташування атомів у кристалі. Отже, результати розрахунку DOS у співставленні з фізичними властивостями дають можливість отримати інформацію про структуру кристалу, яка недоступна при використанні рентгенівських методів дослідження.

Використовуючи прив'язку до числових значень енергії активації  $\epsilon_1^p$  з рівня Фермі на рівень протікання зони провідності  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  шукали ступінь компенсації, яка забезпечить експериментально встановлену швидкість руху рівня Фермі:  $\Delta\epsilon_F/\Delta x_{\text{Ru}} \approx 9,3 \text{ меВ}/\%(\text{Ru})$ . Розрахунки DOS проведені для різних варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки, так і ступеню зайнятості кристалографічної позиції власними або чужими атомами. Виявилось, що найбільш прийнятним є варіант розташування атомів, який передбачає появу вакансій у позиції атомів Sn (4b). У цьому випадку формула сполуки зміниться:  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}_{1-z}$ , а кристалічна структура залишиться упорядкованою, однак деформованою. Враховуючи, що атоми Sn є найбільшими у  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}_{1-z}$  ( $r_{\text{Sn}} = 0,162 \text{ нм}$ ), то поява вакансій у позиції 4b спричинить деформування комірки і зменшення значень  $a(x)$  на ділянці концентрацій  $0,02 \leq x \leq 0,03$  (рис. 1,а). Подальше збільшення числа атомів Ru в  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}_{1-z}$  і, як результат, збільшення числа вакансій у позиції 4b, порушить стійкість структури через сильну деформацію, що пояснює обмежену розчинність Ru.

Розрахувавши, яким чином фундаментальні параметри напівпровідника – ширина забороненої зони та положення рівня Фермі залежать від концентрації атомів Ni у позиції Hf (4a) та числа вакансій у позиції Sn (4b), ми порівняли отримані результати з результатами експерименту і отримали залежність, яка відображає динаміку зміни донорів у  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  і пояснює просторове розташування атомів у  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  (рис. 4). На основі отриманих знань про механізм генерування дефектів у  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ , які визначають його електронну структуру, проведено розрахунок DOS (рис. 5). Запропонована модель електронної структури  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$  адекватно відображає існуючу в напівпровіднику ступінь компенсації. З рис. 5 випливає, що рівень Фермі повільно дрейфує у напрямі валентної зони,

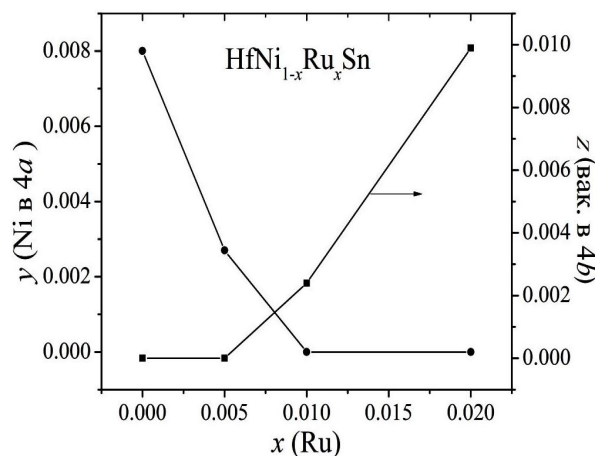


Рис. 4. Зміна концентрацій атомів Ni у позиції Hf (4a) та вакансій у позиції Sn (4b)  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ .

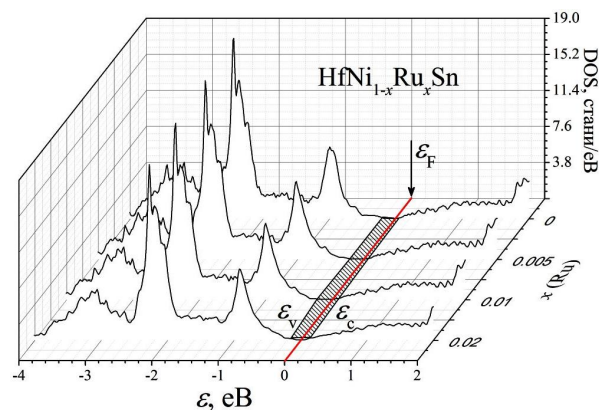


Рис. 5. Уточнений розрахунок розподілу електронної густини DOS  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Sn}$ .

що викликане одночасним генеруванням акцепторів та донорів, причому, як видно з рис. 4, швидкість генерування донорів у 2 рази менша, ніж акцепторів.

Таким чином, результатом комплексного дослідження структурних, енергетичних та кінетичних характеристик  $n$ - $\text{HfNiSn}$ , легованого Ru, є встановлення механізму генерування структурних дефектів, що приводить до зміни ширини забороненої зони та ступеню компенсації напівпровідника, суть якого в одночасному зменшенні та ліквідації дефектів донорної природи у результаті витіснення  $\sim 1\%$  атомів Ni з позиції Hf (4a), генерування дефектів акцепторної природи при заміщенні атомів Ni у позиції 4c атомами Ru та генерування дефектів донорної природи у вигляді вакансій у позиції Sn (4b).

*Робота виконана у рамках гранту НАН України, № 106U000594.*

**Ромака В.А.** - д.т.н., професор Національного університету "Львівська політехніка", с.н.с. Інституту прикладних проблем механіки і математики ім. Я. Підстригача НАН України;  
**Rogl Peter** - доктор фізики, професор, директор Інституту фізичної хімії Віденського університету;  
**Качаровський Даріуш** - доктор фізики, професор, директор Інституту низьких температур та структурних досліджень ПАН;

**Стадник Ю.В.** - к.х.н., провідний науковий співробітник;  
**Ромака Л.П.** - к.х.н., провідний науковий співробітник;  
**Корж Р.О.** - к.т.н., доцент, керуючий справами Національного університету "Львівська політехніка";  
**Крайовський В.Я.** - проректор Національного університету "Львівська політехніка";  
**Лак О.І.** - заступник директора-головний інженер АТЗТ «НВО «Термоприлад» ім. В.І. Лаха.

- [1] В.А. Ромака, P. Rogl, Ю.В. Стадник, В.В. Ромака, Е.К. Hlil, В.Я. Крайовський, А.М. Горынь, ФТП 46(9), 1130 (2012).
- [2] V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, V. Krayovsky, Intermetallics 35(1), 45 (2013).
- [3] В.А. Ромака, P. Rogl, Ю.В. Стадник, В.В. Ромака, Е.К. Hlil, В.Я. Крайовський, А.М. Горынь, ФТП 47(9), 1157 (2013).
- [4] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник, Інтерметалічні напівпровідники; властивості та застосування (Львів, Львівська політехніка, 2011).
- [5] Л.И. Анатычук, Термоэлементы и термоэлектрические устройства (Киев, Наукова думка, 1979).
- [6] V.K. Pecharsky and P.U. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials (New York, Springer, 2005).
- [7] M. Schröter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy, Phys. Rev. B. 52, 188 (1995).
- [8] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, Электронные свойства легированных полупроводников (Москва, Наука, 1979).
- [9] В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, В.В. Ромака, D. Fruchart, Ю.К. Гореленко, В.Ф. Чекурин, А.М. Горынь, ФТП 41(9), 1059 (2007).

V.A. Romaka<sup>1,2</sup>, P. Rogl<sup>3</sup>, Yu.V. Stadnyk<sup>4</sup>, L.P. Romaka<sup>6</sup>,  
D. Kaczorowski<sup>5</sup>, R.O. Korzh<sup>2</sup>, V.Ya. Krayovsky<sup>2</sup>, O.I. Lakh<sup>4</sup>

## Features of the Structural, Energetic and Kinetic Properties HfNi<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>Sn Solid Solution

<sup>1</sup>Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics, NAS of Ukraine, Naukova str., 3-b, Lviv, 79060, Ukraine;

<sup>2</sup>National University "Lvivska Politechnika", Bandera str., 12, Lviv, 79013, Ukraine;

<sup>3</sup>Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, Währingerstrasse, 42, Wien, A-1090, Austria;

<sup>4</sup>Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodiya Str., 6, Lviv, 79005, Ukraine;

<sup>5</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research Polish Academy of Sciences, P.O. Box 1410, 50-950, Wrocław, Poland;

<sup>6</sup>V.I. Lakh NVO "Termoprylad", Naukova Str., 3, Lviv, 79060, Ukraine.

The crystal and electronic structure, energy and kinetic properties of semiconducting HfNi<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>Sn solid solution in the ranges : T = 80÷400 K,  $N_A^{Ru} \approx 9,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (x = 0,005) ÷  $5,7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (x = 0,03), was investigated. The nature of the mechanism of generation of structural defects, leading to a change in the band gap and the degree of compensation of the semiconductor and agreement with experimental data.

**Keywords:** semiconductor, conduction, electronic structures.