

Ромака В.А.^{1,2}, Рогль П.-Ф.³, Ромака Л.П.⁴, Крайовський В.Я.²,
Стадник Ю.В.⁴, Качаровський Д.⁵, Горинь А.М.⁴

¹Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН
України, вул. Наукова, 3-б, Львів, 79060, Україна;

²Національний університет “Львівська політехніка”, вул. С. Бандери, 12, Львів,
79013, Україна;

³Віденський університет, вул. Верингерштрассе, 42, Відень, А-1090, Австрія;

⁴Львівський національний університет ім. І. Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6,
Львів, 79005, Україна;

⁵Інститут низьких температур і структурних досліджень ім. В. Тшебетовського
Польської Академії наук, вул. Окольна, 2, Вроцлав, 50-422, Польща;

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ МЕХАНІЗМІВ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$

Досліджено кристалічну та електронну структури, температурні і концентраційні залежності питомого опору та коефіцієнта термо-ЕРС термоелектричного матеріалу $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ у діапазоні: $T = 80 \div 400$ К, $x = 0.01 \div 0.10$. Виявлено механізми одночасного генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які змінюють ступінь компенсації напівпровідникового матеріалу і визначають механізми електропровідності $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$.

Ключові слова: електронна структура, електроопір, коефіцієнт термоЕРС.

The crystal and electronic structures, temperature and concentration dependencies of resistivity and thermopower coefficient of the $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ thermoelectric material were studied in the ranges $T = 80 \div 400$ K, $x = 0.01 \div 0.10$. The mechanism of simultaneous generation of defects of donor and acceptor nature was established. They change the compensation degree of semiconductor material and determine mechanism of conduction, predicted from the electronic structure calculations of $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$.

Keywords: electronic structure, resistivity, thermo-power coefficient.

Вступ

У роботі представлено результати дослідження термоелектричного матеріалу $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, отриманого шляхом сильного легування напівпровідника n - $HfNiSn$ атомами рідкісноземельного металу Tm , уведеного шляхом заміщення Hf . Легування проведене з метою оптимізації параметрів термоелектричного матеріалу для отримання максимальних значень термоелектричної добротності Z ($Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$, де α – коефіцієнт термоЕРС, σ – питома електропровідність, κ – коефіцієнт теплопровідності) [1]. З цієї причини досліджено вплив легуючої домішки Tm на зміну структурних, енергетичних та кінетичних характеристик термоелектричного матеріалу $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, що дозволило виявити особливості його механізмів електропровідності.

Цікавість до термоелектричних матеріалів на основі інтерметалічних напівпровідників, зокрема, $n\text{-HfNiSn}$, $n\text{-ZrNiSn}$ та $n\text{-TiNiSn}$ зумовлена одночасно високими значеннями електропровідності та коефіцієнта термоЕРС [2, 3], а також відтворюваністю характеристик до $T \approx 1300$ К [4], що забезпечує високу ефективність перетворення теплової енергії в електричну у широкому температурному діапазоні. Перелічене вище робить інтерметалічні напівпровідники одними з найбільш досліджуваних та перспективних термоелектричних матеріалів [5 – 8].

Методики досліджень

Досліджувалася кристалічна структура, розподіл густини електронних станів (DOS), електрокінетичні та енергетичні характеристики $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$. Зразки синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Методом рентгеноструктурного аналізу (метод порошку) отримані масиви даних (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $\text{CuK}\alpha_1$), а за допомогою програми Fullprof [9] розраховано структурні характеристики. Хімічний та фазовий склади зразків контролювалися за допомогою мікрозондового аналізатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Розрахунки електронної структури проводились методами Корінгі-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [10] з використанням обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [11]. Положення рівня Фермі ϵ_F проведене з точністю ± 8 меВ. Температурні і концентраційні залежності питомого електроопору (ρ) та коефіцієнта термоЕРС (α) стосовно міді вимірювалися в діапазоні температур $T = 80 \div 400$ К у зразках складів $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, $x = 0.01 \div 0.10$ ($N_A^{\text{Tm}} \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \div 1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$).

Дослідження кристалічної та електронної структур $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, $x = 0 \div 0.10$, показав їх відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що зразки не містять слідів інших фаз. Уточнення кристалічної структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ методом порошку підтвердило результат [8] стосовно неупорядкованості кристалічної структури $n\text{-HfNiSn}$, суть якої полягає у частковому, до $\sim 1\%$, зайнятті атомами Ni кристалографічної позиції $4a$ атомів Hf , а формулу напівпровідника можна записати $(\text{Hf}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{NiSn}$, $y \leq 0.01$. Якщо пригадати, що атом Ni ($3d^8 4s^2$) володіє більшими числом d -електронів, ніж атом Hf ($5d^2 6s^2$), то у кристалі генерується структурний дефект донорної природи («апріорне» легування донорами [3]), а електрони є основними носіями електрики.

З іншого боку, уточнення кристалічної структури зразків $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ $x = 0.01 \div 0.10$, показало, що уведення атомів Tm упорядковує кристалічну структуру («заліковує» структурні дефекти) і атоми Ni покидають позицію атомів Hf ($4a$). Упорядкування структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ робить її стійкою, а та кінетичні характеристики відтворюваними при термоциклуванні. Упорядкування також приводить до перерозподілу густини електронних станів. Якщо у $n\text{-HfNiSn}$ існують структурні дефекти донорної природи як результат витіснення до $\sim 1\%$ атомів Hf атомами Ni [8], то упорядкування структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ супроводжується, з одного боку, зменшенням числа донорів – Ni покидає позицію Hf . З іншого боку, оскільки атом Tm ($4f^3 5d^0 6s^2$) володіє на два $5d$ -електрони менше, ніж Hf , то у кристалі генеруються структурні дефекти акцепторної природи.

Таким чином, в $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0 \div 0.01$, одночасно відбувається зменшення числа донорів (атоми Ni покидають позицію $4a$ атомів Hf) та збільшенням числа акцепторів (атоми Tm займають позицію атомів Hf). У такому разі, легування напівпровідника n - $HfNiSn$ електронного типу провідності найменшими концентраціями акцепторної домішки ($0 < x \leq 0.02$) збільшить ступінь компенсації (співвідношення числа донорів та акцепторів) [3,12]. При концентраціях $x > 0.01$, коли атоми Ni покинуть позицію $4a$ атомів Hf , у кристалі наростає концентрація акцепторів, повинен змінитися тип основних носіїв струму, а ступінь компенсації буде зменшуватися [2, 3].

Розрахунок електронної структури $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0 \div 0.01$, проводився для моделювання механізмів електропровідності, поведінки рівня Фермі, ширини забороненої зони напівпровідника. Оскільки легування n - $HfNiSn$ атомами Tm упорядковує кристалічну структуру, розрахунок густини електронних станів (DOS) проведено для випадку упорядкованого варіанту структури (рис. 1а).

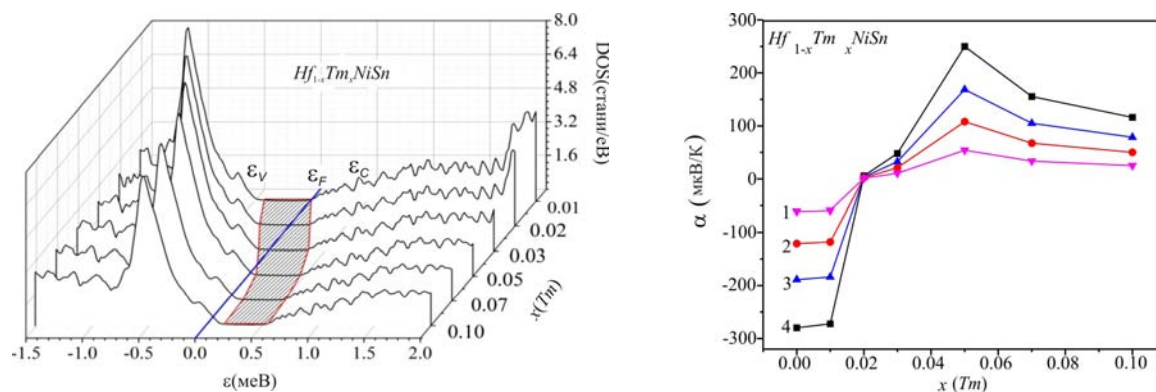


Рис. 1. Розрахунок густини електронних станів DOS (а) та зміни значень коефіцієнта термоЕРС (б) $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ за температур: 1 – 80 K; 2 – 160 K; 3 – 250 K; 4 – 380 K

Уведення в n - $HfNiSn$ найменш досяжних в експерименті концентрацій домішки Tm спричиняє дрейф рівня Фермі ϵ_F від зони провідності ϵ_C , на відстані ~ 81.3 меВ від якої він розташовувався [8], до середини забороненої зони ϵ_g (заштрихована ділянка на рис. 1а) при $x \approx 0.02$ і далі до валентної зон ϵ_V , яку перетне при $x \approx 0.04$. Дрейф ϵ_F від краю зони провідності ϵ_C до валентної зони ϵ_V означає також зміну співвідношення основних носіїв струму $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$. Так, для концентрацій $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x < 0.02$, коли рівень Фермі ϵ_F знаходиться між зоною провідності ϵ_C та серединою ϵ_g , електрони є основними носіями електрики. У свою чергу при $x > 0.02$ і аж до перетину рівнем Фермі валентної зони дірки є основними носіями електрики. Окрім того, перетин рівнем Фермі ϵ_g валентної повинен привести також до зміни механізму електропровідності від активаційної до металічної (перехід діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [12]).

Розрахунок електронної структури $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ дозволяє прогнозувати кінетичні характеристики термоелектричного матеріалу, зокрема, поведінку коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ за різних температур (рис. 1б). Для розрахунку $\alpha(x, T)$ використано робочу формулу [12]:

$$\alpha(x, T) = \frac{2\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left(\frac{d}{d\epsilon} \ln g(\epsilon_F) \right),$$

де $g(\epsilon_F)$ – густина станів на рівні Фермі. З рис. 1б видно, що за різних концентрацій Tm можна отримати у термоелектричному матеріалі як високі значення коефіцієнта термоЕРС обох знаків, так і електропровідності, що забезпечує високі значення термоелектричної добротності [1].

Таким чином, результати розрахунку густини електронних станів $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, виконані на основі структурних досліджень, підтверджують лише акцепторну природу генерованих у кристалі структурних дефектів. Результати досліджень кінетичних характеристик $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ покажуть ступінь адекватності таких розрахунків реальним процесам у матеріалі.

Дослідження електрокінетичних та енергетичних характеристик $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$

Температурні залежності питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ для $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0 \div 0.10$, наведені на рис. 2, є типовими для сильнолегованих та компенсованих напівпровідників (СЛКН) з кількома активаційними ділянками, вказуючи на кілька механізмів провідності [12]. З високотемпературних активаційних ділянок залежностей $\ln(\rho(1/T))$ обчислено значення енергії активації з рівня Фермі ϵ_F у зони неперервних енергій ϵ_1^p , а з таких же залежностей $\alpha(1/T)$ – значення енергій активації ϵ_1^α , що дають значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій СЛКН [3, 12].

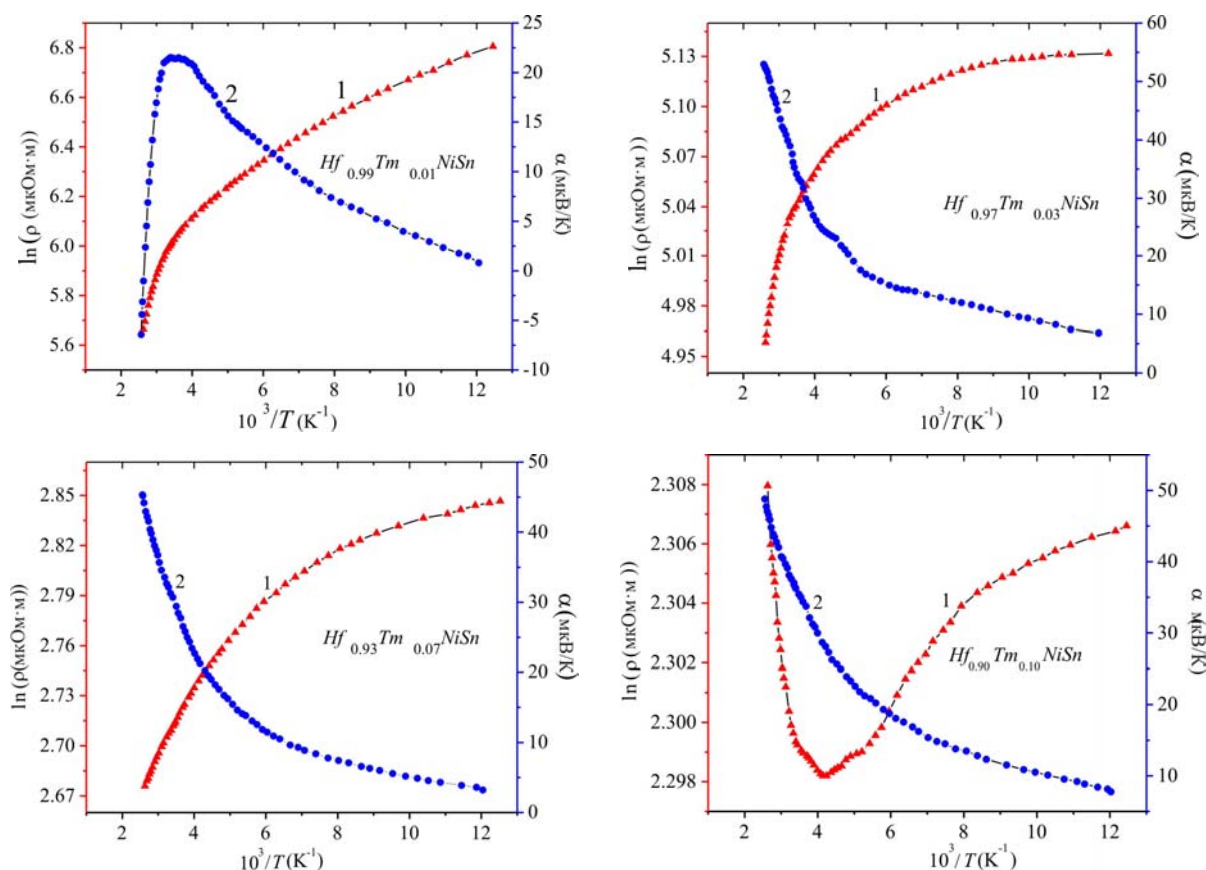


Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору та коефіцієнта термоЕРС $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$

Наявність на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ для $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0 \div 0.07$, високотемпературних активаційних ділянок вказує на розташування рівня Фермі ϵ_F у забороненій зоні. Отриманий результат суперечить результатам розрахунків DOS (рис. 1а), які прогнозували перетин рівнем

Фермі ε_F валентної зони при концентрації Tm $x \approx 0.04$ і переходом провідності діелектрик-метал [12]. Для $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.10$ активаційна ділянка на $\ln\rho(1/T)$ присутня лише за низьких температур, вказуючи на стрибковий механізм електропровідності по домішкочивій акцепторній зоні.

Від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС n - $HfNiSn$ є зрозумілими і пов'язані з «ап'юріорним легуванням» базового напівпровідника n - $HfNiSn$ донорами (позиція атомів Hf до $\sim 1\%$ зайнята атомами Ni) [8]. У свою чергу, у зразку $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.01$, концентрація акцепторної домішки Tm відповідає концентрації присутніх донорів у n - $HfNiSn$ («ап'юріорне легування» [3]) і реалізується стан, близький до повної компенсації, коли рівень Фермі мав би розташуватися біля середини ε_g . Так, додатні значення коефіцієнта термоЕРС за низьких температур (рис. 2, 3) вказують, що концентрація генерованих акцепторів при заміщенні атомів Hf на атоми Tm переважає число дефектів, зумовлених неупорядкованістю структури $HfNiSn$, а тому рівень Фермі ε_F фіксується домішковою акцепторною зоною (біля валентної зони). Однак, за $T = 380$ К знак коефіцієнта термоЕРС $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.01$, (рис. 3б) залишається від'ємним: $\alpha(x = 0.01) = -3.13$ мкВК⁻¹. Очевидно з температурою змінюється число іонізованих донорів та акцепторів [13]. Екстремум на залежності $\alpha(1/T)$ для зразку $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.01$, за $T \approx 270$ К відображає перетин рівнем Фермі середини забороненої зони і дрейфом назад до зони провідності. Виходить, що у $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.01$, концентрація донорів переважає концентрацію акцепторів, а вони мали би бути однаковими. Можемо припустити, що у кристалі генеруються також донори за невідомим досі механізмом.

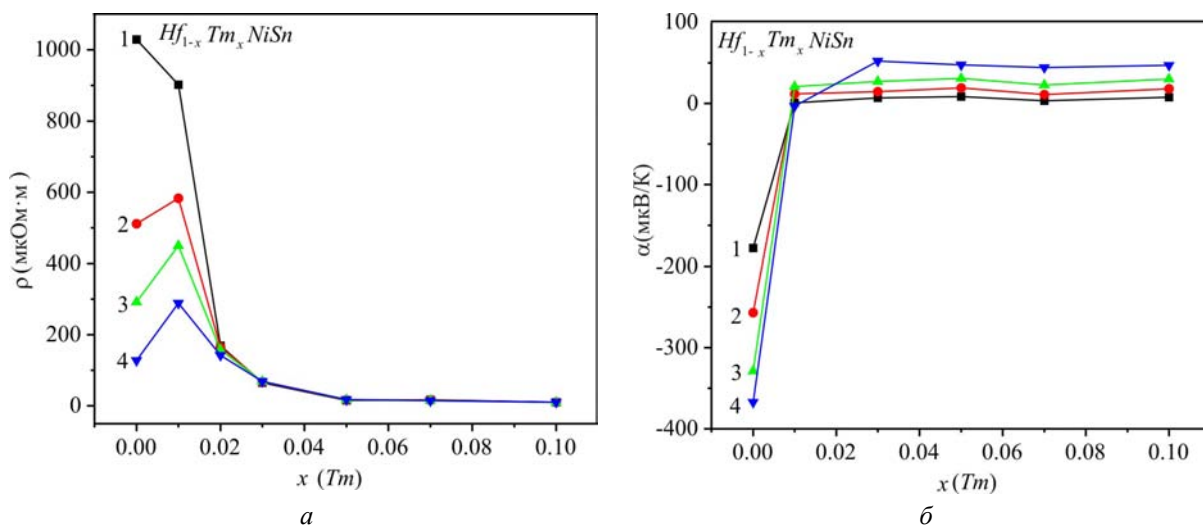


Рис. 3. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x)$ (а) та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ (б) $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ за температур: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К

З характеру зміни значень питомого електроопору $\rho(x)$ $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0 \div 0.01$, за різних температур (рис. 3а) видно описану вище структурну особливість напівпровідника, яка є причиною одночасного зменшення вільних електронів за двома механізмами: (1) – зменшення числа донорів, коли атоми Ni покидають позицію 4а атомів Hf («заліковування» дефектів донорної природи) та (2) – виморожування вільних електронів в акцепторну зону, генеровану при зайнятті атомами Tm позиції атомів Hf . Так, уведення найменшої концентрації Tm ($x = 0.01$) за температури 80 К супроводжується зменшенням значень питомого електроопору від

$\rho(x=0) = 1029.1$ мкОм·м до $\rho(x=0.01) = 902.32$ мкОм·м та $\rho(x=0.03) = 169.31$ мкОм·м. Якби концентрація уведених акцепторів була меншою, або концентрація вільних електронів була більшою, ми спостерігали би ріст значень $\rho(x)$ через зменшення числа вільних електронів у напівпровіднику n -типу при легуванні акцепторами. А так ми одразу отримуємо напівпровідник p -типу. З іншого боку, максимум на залежності $\rho(x)$ $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x \geq 0.01$, за температур $T \geq 160$ К (рис. 3а) показує, що рівень Фермі ϵ_F дрейфує до середини забороненої ϵ_g , що супроводжується збільшенням числа вільних електронів за невідомим досі механізмом, що змінює ступінь компенсації напівпровідника.

Для випадків $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.02 \div 0.10$, додатні значення коефіцієнта термоЕРС за низьких температур вказують, що концентрація генерованих у кристалі дефектів акцепторної природи є більшою, ніж донорних, а рівень Фермі ϵ_F фіксується на домішковій акцепторній зоні. Доказом того, що рівень Фермі ϵ_F рухається у напрямі валентної зони $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ є поведінка залежності коефіцієнта термоЕРС $a(x)$ (рис. 3б). Так, значення коефіцієнта термоЕРС при 80 К змінюються від значень $a(x=0) = -178,1$ мкВК⁻¹ до $a(x=0.01) = 0.82$ мкВК⁻¹ та $a(x=0.03) = 6.82$ мкВК⁻¹, що свідчить про зміну типу основних носіїв струму від електронів, при $x=0$, до дірок, при $x \geq 0.01$.

Тепер високотемпературна активаційна ділянка на залежностях $\ln \rho(1/T)$ $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.02 \div 0.10$ (рис. 2) є проявом термічного закиду дірок з рівня Фермі, що фіксується акцепторною зоною, у валентну зону, збільшуючи число вільних дірок. Натомість, металічний хід залежності $\ln \rho(1/T)$ за високих температур та додатні значення коефіцієнта термоЕРС для $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.10$, засвідчують, що рівень Фермі ϵ_F перетнув стелю валентної зони: відбувся перехід провідності діелектрик-метал [12]. При цьому, за $T < 250$ К стрибковий механізм електропровідності вказує на вихід рівня Фермі ϵ_F із валентної зони у заборонену зону. Таке є можливим лише за умови появи у напівпровіднику донорів за невідомим досі механізмом, які компенсують введені акцептори і змушують рівень Фермі ϵ_F покинути валентну зону.

У даному контексті цікаво прослідкувати за характером зміни енергетичних характеристик $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, отриманих з експериментальних досліджень. З рис. 4 видно, що в $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ при збільшенні концентрації акцепторів має місце зменшення значень енергії активації $\epsilon_1^p(x)$. Важливо пояснити, що значення енергії $\epsilon_1^p(x)$ для нелегованого напівпровідника n - $HfNiSn$ відображає енергетичну щілину між положенням рівня Фермі ϵ_F та краєм зони провідності. У той же час, значення енергії активації $\epsilon_1^p(x)$ для найменшої концентрації атомів Tm і усіх подальших відображають енергетичну щілину між ϵ_F та краєм валентної зони. Те, що значення енергії активації $\epsilon_1^p(x=0)$ вкладається у залежність $\epsilon_1^p(x)$ є цілком випадковим.

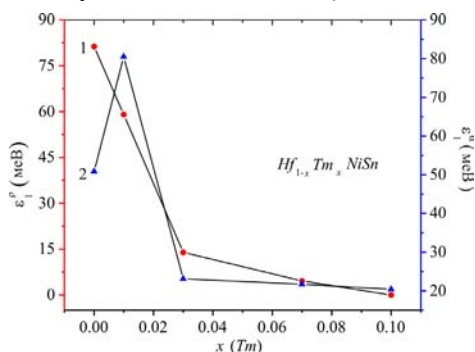


Рис. 4. Зміна значень енергій активації $\epsilon_1^p(x)$ (1) та $\epsilon_1^\alpha(x)$ (2) $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$

Припущення про одночасне генерування в $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ окрім акцепторів невідомих структурних дефектів донорної природи знаходить підтвердження при аналізі швидкості дрейфу рівня Фермі. Якщо порівняти швидкість руху рівня Фермі ϵ_F до валентної зони, отриману як з розрахунків DOS (рис. 1а), коли у кристалі генеруються лише структурні дефекти акцепторної природи, так з експериментальних досліджень (рис. 4), то в експерименті вона менша у ~ 2.5 рази. Що може «тормозити» такий рух?

Оскільки положення рівня Фермі ϵ_F задає співвідношення донорів та акцепторів (ступінь компенсації), то знову напрошується висновок, що у $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ генеруються не лише структурні дефекти акцепторної природи, а також донори за невідомим механізмом, які «тормозять» рух рівня Фермі ϵ_F у напрямі валентної зони.

Окрім того, з характеру поведінки $\epsilon_1^p(x)$ (рис. 4) видно, що на ділянці концентрації домішки Tm $x = 0 \div 0.03$ швидкість руху рівня Фермі ϵ_F до краю валентної зони становить $\Delta\epsilon_F/\Delta x = 22.6$ меВ/% Tm , а на ділянці $x = 0.03 \div 0.10$ – $\Delta\epsilon_F/\Delta x = 2.3$ меВ/% Tm . Отриманий результат, на перший погляд, є нелогічним. Оскільки концентрація акцепторної домішки Tm збільшується за лінійним законом, то за таким же законом мали би генеруватися у кристалі структурні дефекти акцепторної природи. У такому разі, чому рівень Фермі не рухається до краю валентної зони за таким же законом? Що знову «тормозить» такий рух, зменшуючи швидкість руху рівня Фермі ϵ_F ? Це може відбуватись лише за умови, коли у $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, окрім акцепторів, генеруються ще і донори за невідомим механізмом, швидкість генерування яких наростає при збільшенні концентрації Tm .

Одночасне генерування у кристалі з різною швидкістю структурних дефектів донорної та акцепторної природи супроводжується зміною ступеню компенсації, а також зміною амплітуди модуляції зон неперервних енергій СЛКН [3, 12] за законом, який відображає співвідношення іонізованих акцепторів та донорів. На рис. 4 показана зміна значень енергії активації $\epsilon_1^a(x)$, яка пропорційна амплітуді модуляції зон неперервних енергій $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$. Можемо бачити, що у випадку n - $HfNiSn$ амплітуда модуляції становить $\epsilon_1^a(x=0) = 50.9$ меВ. Уведення у напівпровідник n -типу найменшої в експерименті концентрації домішки Tm , що відповідає складу $x = 0.01$, супроводжується стрімким збільшенням ступеню компенсації, на що вказує значення амплітуди модуляції $\epsilon_1^a(x = 0.01) = 80.5$ меВ. Окрім того, при концентрації $x = 0.01$ змінюється тип провідності напівпровідника – дірки стають основними носіями струму.

Легування тепер напівпровідника p - $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.01$, акцепторною домішкою Tm зменшує ступінь компенсації, тобто збільшується різниця числа іонізованих акцепторів та донорів, що знаходить своє відображення у зменшенні значень амплітуди модуляції $\epsilon_1^a(x = 0.03) = 23.1$ меВ, а на залежності $\epsilon_1^a(x)$ виникає максимум. Зрозуміло, що подальше легування напівпровідника діркового типу провідності акцепторною домішкою буде лише зменшувати ступінь компенсації, а значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій також будуть зменшуватися (рис. 4). Враховуючи, що в експерименті лінійно наростає концентрація акцепторів у напівпровіднику, де дірки є основними носіями струму, то логічним було очікувати такого ж зменшення значень амплітуди модуляції зон неперервних енергій $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$. Однак, зміна значень залежності $\epsilon_1^a(x)$ (рис. 4) для випадків $x > 0.01$ нагадує зміну значень $\epsilon_1^p(x)$, що може свідчити про одночасне генерування у кристалі акцепторів та донорів за невідомим механізмом.

Таким чином, результати кінетичних досліджень $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ дозволяють говорити про складний механізм одночасного генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи при уведенні атомів рідкісноземельного металу Tm у структуру сполуки $HfNiSn$ шляхом заміщення атомів Hf . Зазначимо, що структурні дослідження не виявили таких дефектів, оскільки їхня концентрація лежить за межами точності рентгенівських методів дослідження.

Для ідентифікації таких дефектів, які визначають механізм електропровідності термоелектричного матеріалу $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, використано наступний метод, запропонований у [3]. Розраховувалася електронна структура $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ для різних варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки, так і ступеню зайнятості кристалографічних позицій усіх атомів власними або чужими атомами. При цьому «прив'язували» швидкість руху рівня Фермі ϵ_F до числових значень енергії активації ϵ_1^p з рівня Фермі ϵ_F на край валентної зони $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ і шукали ступінь компенсації, яка забезпечить експериментально встановлену швидкість руху рівня Фермі (рис. 4, крива 1). Виявилось, що найбільш прийнятним є варіант розташування атомів, який передбачає появу вакансій у позиції атомів Sn (4b), концентрація яких росте при збільшенні вмісту атомів Tm . На основі нових результатів просторового розташування атомів у кристалічній структурі $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ було уточнено розрахунок розподілу густини електронних станів та, зокрема, густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$, а також, наприклад, коефіцієнта термоЕРС за різних температур (рис. 5), які повністю узгоджуються з результатами експериментальних досліджень.

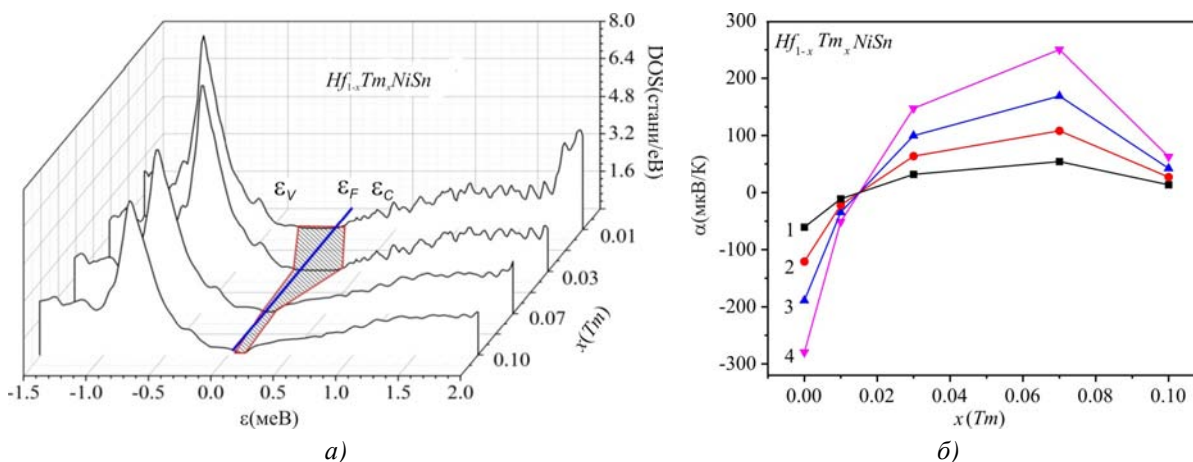


Рис. 5. Уточнений розрахунок густини електронних станів DOS (а) та зміни значень коефіцієнта термоЕРС (б) $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ за температур: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К

Висновки

Таким чином, у результаті комплексного дослідження структурних, енергетичних та кінетичних характеристик інтерметалічного напівпровідника $n-HfNiSn$, сильнолегованого атомами рідкісноземельного металу Tm , встановлено механізми одночасного генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які змінюють ступінь компенсації термоелектричного матеріалу і визначають механізми електропровідності.

Робота виконана у рамках грантів НАН і МОН України, № 0113U007687 і № 0114U005464.

Література

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства / Л.И. Анатычук // К.: Наукова думка, 1979, 768с.
2. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Kaczorowski D., Stadnyk Yu.V., Korh R.O., Krajovskii V.Ya. and Kovbasyuk T.M. Features of the Band Structure and Conduction Mechanisms of *n*-HfNiSn Semiconductor Heavily Lu-Doped // *Semiconductors*, Vol. 49, № 3, 2014, P. 290-297.
- 3., Стадник Ю.В. Станіди рідкісноземельних та перехідних металів / В.В. Ромака, Л.П. Ромака, В.Я. Крайовський [и. др] // Львів, вид.-во Львівської політехніки, 2015, 224 с.
4. Ромака В.А. Интерметаллические полупроводники: свойства и применения / В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник // Львів, вид.-во Львівської політехніки, 2011, 488 с.
5. Tritt T.M., Sabramanian M.A. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View // *MRS Bulletin*, Vol. 31, № 3, 2006, P. 188-198.
6. Nolas G.S., Poon J., Kanatzidis M. Recent Developments in Bulk Thermoelectric Materials // *MRS Bulletin*, Vol. 31, № 3, 2006, P. 199-205.
7. Culp S.R., Poon S.J., Hickman N., Tritt T.M., Blumm J. Effect of substitutions on the thermoelectric figure of merit of half-Heusler phases at 800⁰ C // *Appl. Phys. Letters* – 2006. – Vol.88, № 16. – P. 042106-1-3.
8. Romaka V.V., Rogl P., Romaka L., Stadnyk Yu., Grytsiv A., Lakh O., Krayovsky V. Peculiarities of Structural disorder in Zr- and Hf- Containing Heusler and Half-heusler Stannides // *Intermetallics*, Vol. 35, 2013, P. 45-52.
9. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // *Mater. Sci. Forum*, Proc. EPDIC7, Vol. 378-381, 2001, P. 118–123.
10. Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys // *Phys. Rev. B*, Vol. 52, 1995, P. 188-209.
11. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. Calculated electronic properties of metals // NY, Pergamon Press, 1978, 348 с.
12. Шкловский Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И. Шкловский // М.: Наука, 1979, 416 с.

Надійшла до редакції 27.12.2015