

Ромака В.А.^{1,2}, Рогль П.³, Стадник Ю.В.⁴, Ромака Л.П.⁴, Корж Р.О.²,
Качаровский Д.⁵, Крайовский В.Я.², Лах О.И.⁶

¹Институт прикладных проблем механики и математики им. Я. Пидстригача
НАН Украины, ул. Научная, 3-б, Львов, 79060, Украина;

²Национальный университет “Львовская политехника”,
ул. С. Бандеры, 12, Львов, 79013, Украина;

³Институт физической химии Венского университета,
ул. Верингерштрассе, 42, Вена, А-1090, Австрия;

⁴Львовский Национальный университет им. И. Франка,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов, 79005, Украина;

⁵Институт низких температур и структурных исследований ПАН,
ул. Окольна, 2, Вроцлав, 50-422, Польша;

⁶АОЗТ НВО «Термопрылад» им. В.И. Лаха, ул. Научная, 3, Львов, 79060, Украина

СТРУКТУРНЫЕ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$

Исследованы кристаллическая и электронная структуры, температурные и концентрационные зависимости удельного электросопротивления, коэффициента термоЭДС и магнитной восприимчивости термоэлектрического материала $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ в диапазоне: $T = 80 \div 400$ К, $N_A^{Lu} \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.01$) $\div 1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.10$), $H \leq 10$ Тл. Выявлены механизмы одновременного генерирования в кристалле структурных дефектов акцепторной и донорной природы, изменяющие степень компенсации полупроводникового материала и определяющие механизмы электропроводности, прогнозируемые расчетами электронной структуры $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$.

Ключевые слова: электронная структура, электросопротивление, коэффициент термоЭДС.

The crystal and electronic structures, the temperature and concentration dependencies of resistivity, the Seebeck coefficient and magnetic susceptibility of $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ thermoelectric material were studied in the range $T = 80 \div 400$ K, $N_A^{Lu} \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0.01$) $\div 1.9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0.10$) $H \leq 10$ T. The mechanisms of a simultaneous generation of donor- and acceptor-nature defects in a crystal were established. They change the compensation degree of semiconductor material and determine the mechanism of conduction predicted by the $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ electronic structure calculations.

Key words: electronic structure, resistivity, the Seebeck coefficient.

Введение

Интерес к термоэлектрическим материалам на основе интерметаллических полупроводников $n\text{-ZrNiSn}$, $n\text{-HfNiSn}$, $n\text{-TiNiSn}$ и $p\text{-TiCoSb}$, кристаллизующихся в структурный тип $MgAgAs$ (пространственная группа $F\bar{4}3m$) [1], обусловлен одновременно высокими значениями электро-

проводности и коэффициента термоЭДС, что обеспечивает высокую эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую и объясняет тот факт, что данные полупроводниковые кристаллы являются одними из наиболее исследуемых термоэлектрических материалов [2, 3]. В предложенной работе, в продолжение исследования влияния сильного легирования полупроводников со структурой $MgAgAs$ ($N_{A,D} \sim 10^{19} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$), что делает их сильно легированными и сильно компенсированными (СЛСКП) [4], на изменение структурных, энергетических, кинетических и магнитных характеристик, исследован термоэлектрический материал $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, полученный путем легирования n - $HfNiSn$ атомами редкоземельного металла Lu .

Актуальность такого исследования обусловлена тем, что оптимизация параметров термоэлектрических материалов для получения максимальных значений термоэлектрической добротности зависит от ряда факторов: концентрации носителей, механизмов рассеяния, теплопроводности и т.п., а одним из способов такой оптимизации является легирование полупроводника донорными и/или акцепторными примесями [5].

Методики исследований

Исследовалась кристаллическая структура, распределение электронной плотности (DOS), электрокинетические и энергетические характеристики $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$. Образцы синтезированы в лаборатории Института физической химии Венского университета. Методом рентгеноструктурного анализа с использованием программы Fullprof [6] получены значения периодов кристаллической решетки $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$. Для расчетов структурных характеристик использовались массивы данных, полученные порошковым методом (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, CuK_{α_1} -излучение; $8^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$). Химический и фазовый составы образцов контролировались с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM, Zeiss Supra 55VP) и микрозондового анализатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Расчеты электронной структуры производились методами Корринги-Кона-Ростокера (KKR) в приближении когерентного потенциала (CPA) и локальной плотности (LDA) [7]. Для расчетов использовались значения постоянной решетки на k -сетке размером $10 \times 10 \times 10$ и тип параметризации обменно-корреляционного потенциала Moruzzi-Janak-Williams [8]. Ширина энергетического окна, охватываемого контуром, 16 эВ. Число значений энергии для расчетов DOS – 1000. Точность расчетов положения уровня Ферми ± 8 мэВ. Измерялись температурные и концентрационные зависимости удельного сопротивления (ρ), коэффициента термоЭДС (α) относительно меди и магнитной восприимчивости (χ) методом Фарадея образцов $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ в диапазонах: $T = 80 \div 400 \text{ К}$, $N_A^{Lu} \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.01$) $\div 1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.10$) и индукции магнитного поля $H \leq 10 \text{ кГс}$.

Исследование структурных особенностей $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$

Микрозондовый анализ концентрации атомов на поверхности образцов $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ показал их соответствие исходным составам шихты, что является одним из экспериментальных доказательств прогнозируемого замещения атомов Hf атомами Lu . В свою очередь, рентгеновские фазовый и структурный анализы показали, что все образцы $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ до состава $x = 0.35$ включительно не содержат следов других фаз (рис. 1, вставка). Исследования также подтвердили результат [9] относительно неупорядоченности кристаллической структуры n - $HfNiSn$, суть которой состоит в частичном, до $\sim 1 \%$, замещении атомами Ni ($3d^{84,2}$) кристаллографической

позиции $4a$ атомов Hf ($5d^{26}s^2$), что порождает в кристалле структурные дефекты донорной природы, а электроны являются основными носителями электричества. Как и ожидалось, замещение атомов меньшего размера Hf ($r_{Hf} = 0.158$ нм) большими атомами Lu ($r_{Lu} = 0.173$ нм) приводит к увеличению значений периода элементарной ячейки $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ (рис. 1).

Уточнение кристаллической структуры $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ порошковым методом с одновременным уточнением изотропных параметров атомного замещения и занятости кристаллографической позиции Hf ($4a$) показало, что наименьшее значение коэффициента несоответствия модели кристаллической структуры и массива брэгговских отражений ($R_{Br} = 2.7\%$) получено для модели, в которой занятость позиции атомов Hf (Lu) для $x \geq 0.01$ составляет 100% . Другими словами, введение атомов Lu упорядочивает кристаллическую структуру полупроводника $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, что создает предпосылки для получения материала с однозначными и прогнозируемыми кинетическими характеристиками.

Обращаем внимание на наличие двух линейных участков на графике зависимости $a(x)$ $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$: $0 \leq x \leq 0.01$ и $x \geq 0.03$. Такая, на первый взгляд, незначительная особенность в поведении $a(x)$ является характерной для всех прежде исследованных родственных твердых растворов $Zr_{1-x}R_xNiSn$ (R – редкоземельный металл) [10] и служит дополнительным подтверждением правильности предложенной модели кристаллической структуры n - $HfNiSn$ [9]. Действительно, если в исходной структуре соединения $HfNiSn$ позиции атомов Hf частично заняты атомами меньшего размера Ni ($r_{Ni} = 0.124$ нм) [1], то при легировании полупроводника атомами редкоземельного металла на участке $0 \leq x \leq 0.01$ происходит вытеснение Ni атомами значительно большего размера Lu (на $\sim 40\%$). При концентрациях примеси $x \geq 0.01$ все атомы Ni будут вытеснены из позиции атомов Hf и имеет место замещение атомов Hf атомами Lu , у которых различие в атомных радиусах является значительно меньшим. В таком случае амплитуда изменения значений периода элементарной ячейки $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ на участках $0 \leq x \leq 0.01$ и $x \geq 0.03$ будет различной; в первом случае это изменение будет большим, на что указывает больший угол наклона зависимости $a(x)$, что возможно лишь при вытеснении атомов меньшего размера Ni с позиции атомов большего размера Hf .

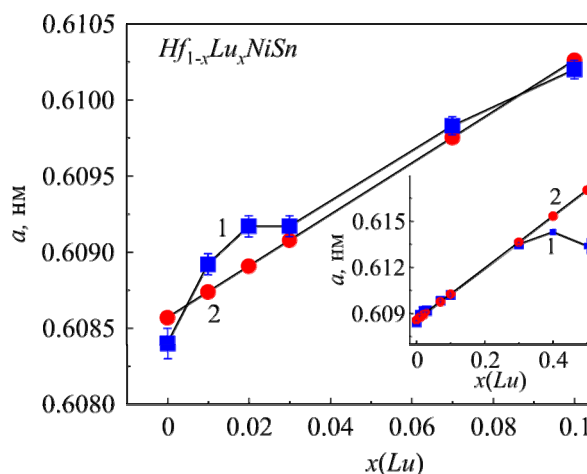


Рис. 1. Изменение значений периода элементарной ячейки $a(x)$ $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$:
 1 – эксперимент; 2 – расчеты.

Исходя из предположения, что легирование n - $HfNiSn$ атомами Lu сопровождается упорядочением кристаллической структуры, а примесные атомы Lu вытесняют с позиции $4a$ атомы Hf , было рассчитано изменение значений периода элементарной ячейки (рис. 1, зависимость 2). При расчетах мы предполагали, что исходное соединение $HfNiSn$ является упорядоченным, то есть

все атомы занимают лишь собственные кристаллографические позиции. Именно поэтому рассчитанное значение периода элементарной ячейки для исходного соединения $HfNiSn$ больше, чем экспериментальное, поскольку в реальном соединении, как уже отмечалось, $\sim 1\%$ атомов Hf вытеснены атомами меньшего размера Ni . Сопоставление рассчитанных и экспериментальных значений периода элементарной ячейки $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ (рис. 1) наглядно демонстрирует структурные изменения, которые мы исследовали при уточнении кристаллической структуры методом порошка.

Кроме структурных особенностей, при легировании атомами Lu , процесс упорядочения кристаллической структуры полупроводника вносит существенный вклад в перераспределение электронной плотности. Так, если в исходном соединении $HfNiSn$ существуют структурные дефекты донорной природы, как результат вытеснения до $\sim 1\%$ атомов Hf атомами меньшего размера Ni , то процесс легирования полупроводника атомами Lu и упорядочение при этом его кристаллической структуры сопровождается, с одной стороны, уменьшением числа структурных дефектов донорной природы, поскольку атомы Ni покидают позицию атомов Hf («залечивание» структурных дефектов донорной природы в позиции $4a$). С другой стороны, поскольку $5d$ -оболочки атома Lu ($5d^{16}s^2$) содержат на один электрон меньше, чем атом Hf , такое легирование будет генерировать в кристалле структурные дефекты акцепторной природы.

Таким образом, легирование n - $HfNiSn$ атомами редкоземельного металла Lu путем замещения атомов Hf сопровождается упорядочением кристаллической структуры и повышает ее устойчивость к температурным и временным изменениям, что является необходимым условием возможного использования материала для изготовления чувствительных элементов термопреобразователей. Кроме того, такое упорядочение сопровождается одновременным уменьшением числа дефектов донорной природы (атомы Ni в позиции $4a$ атомов Hf) и увеличением числа структурных дефектов акцепторной природы (атомы Lu в позиции $4a$ атомов Hf), что должно привести к изменению степени компенсации полупроводника и типа основных носителей тока в результате изменения соотношения числа дефектов донорной и акцепторной природы.

Исследование электронной структуры $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$

Для прогнозирования поведения уровня Ферми ε_F , ширины запрещенной зоны ε_g и кинетических характеристик n - $HfNiSn$, легированного атомами Lu , проведены расчеты плотности электронных состояний (DOS) $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, $0 \leq x \leq 0.10$ (рис. 2, а). Принимая во внимание результаты структурных исследований, показавших, что введение в соединение $HfNiSn$ атомов Lu упорядочивает его кристаллическую структуру, расчеты DOS проведены для случая упорядоченного варианта структуры.

Как указано выше, введение атомов Lu в структуру соединения $HfNiSn$ сопровождается генерированием акцепторов. В таком случае легирование полупроводника n - $HfNiSn$ электронного типа проводимости наименьшими концентрациями акцепторной примеси ожидаемо будет сопровождаться увеличением степени компенсации полупроводника [6].

Как видно из рис. 2, а, при введении в n - $HfNiSn$ наименее достижимых в эксперименте концентраций акцепторной примеси Lu уровень Ферми ε_F , располагавшийся на расстоянии ~ 81.3 мэВ от дна зоны проводимости [9], начинает дрейфовать к середине запрещенной зоны ε_g (заштрихованный участок на рис. 2, а) и далее – к валентной зоне, которую пересечет при определенных концентрациях Lu . При пересечении уровнем Ферми ε_F середины запрещенной зоны и дальнейшем движении в направлении валентной зоны изменится тип проводимости полу-

проводника, – основными носителями тока становятся дырки. В таком случае дальнейшее легирование полупроводника, теперь дырочного типа проводимости, акцепторами должно сопровождаться уменьшением степени компенсации.

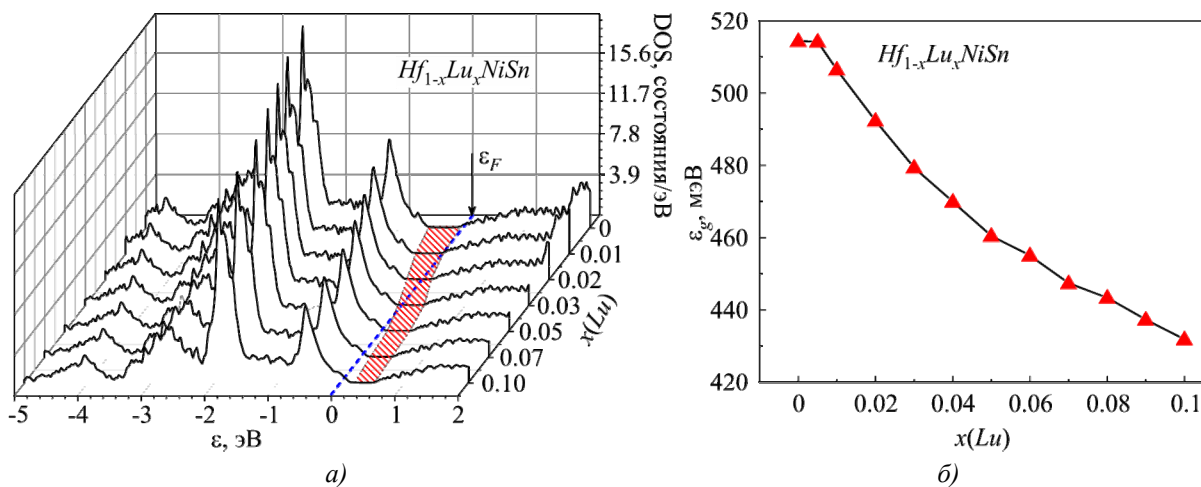


Рис. 2. Расчеты плотности электронных состояний DOS (а) и изменения значений ширины запрещенной зоны ϵ_g (б) $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$.

Кроме дрейфа, вызванного изменением степени компенсации полупроводника, также имеет место и уменьшение ширины запрещенной зоны ϵ_g (рис. 2, б) от значений $\epsilon_g(x=0) = 514.3$ мэВ и $\epsilon_g(x=0.05) = 460.4$ мэВ до $\epsilon_g(x=0.10) = 431.8$ мэВ. Описанные изменения сопровождаются интересными процессами изменения значений плотности состояний на уровне Ферми (рис. 3, а, зависимость 2). Так, легирование полупроводника электронного типа проводимости $n-HfNiSn$ акцепторными примесями Lu ожидаемо приводит к уменьшению плотности состояний на уровне Ферми, а минимум зависимости $g(\epsilon_F)$ соответствует пересечению ним середины запрещенной зоны. При концентрациях примеси Lu , при которых уровень Ферми пересечет середину запрещенной зоны и будет приближаться к валентной зоне, плотность состояний на уровне Ферми начнет прогнозируемо возрастать.

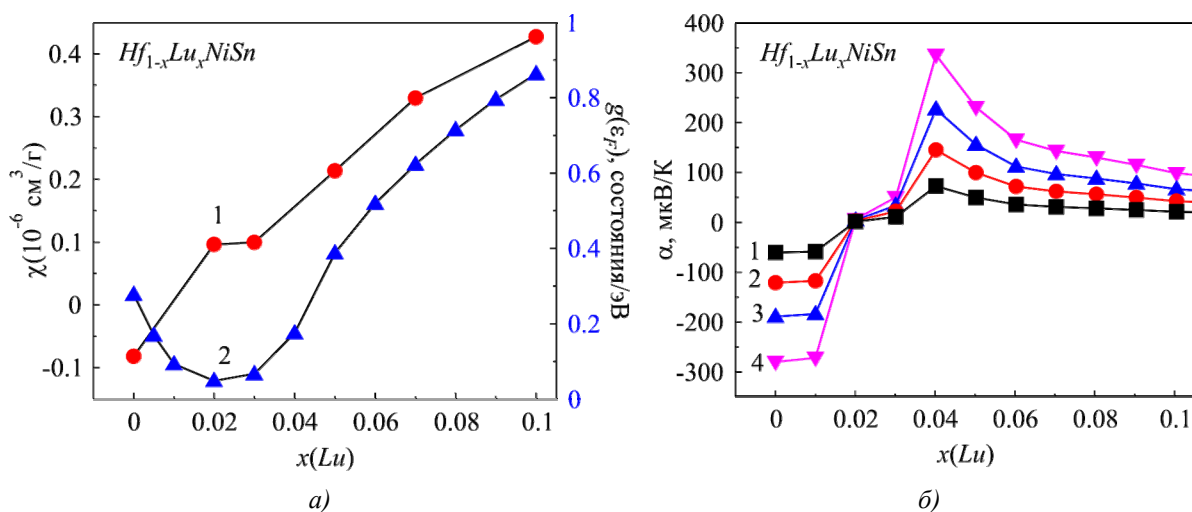


Рис. 3. Изменение рассчитанных значений а) магнитной восприимчивости χ (1) и плотности состояний на уровне Ферми $g(\epsilon_F)$ (2), б) коэффициента термоЭДС α $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ при температурах: 80 К (1); 160 К (2); 250 К (3); 380 К (4).

Приведенные результаты расчетов изменения распределения электронной плотности и, в частности, плотности состояний на уровне Ферми, согласуются с результатами экспериментальных измерений магнитной восприимчивости χ $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ (рис. 3, а, зависимость 1). Исследования показали, что полупроводники $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, $x > 0.01$, являются парамагнетиками Паули, у которых магнитная восприимчивость определяется исключительно электронным газом и является пропорциональной плотности состояний на уровне Ферми. Зависимость $\chi(x)$ имеет плато на участке концентраций $x = 0.02 \div 0.03$, (рис. 3 а, 1), которое мы связываем с изменением плотности состояний на уровне $g(\epsilon_F)$. Заметим, что базовый полупроводник $n-HfNiSn$ не является парамагнетиком Паули, а слабым диамагнетиком, о чем свидетельствуют отрицательные значения магнитной восприимчивости: $\chi(x=0) = -0.082 \text{ см}^3/\text{г}$ [11]. Поэтому наблюдаемый рост зависимости $\chi(x)$ на участке концентраций $x = 0 \div 0.02$ мы не можем приписывать увеличению плотности состояний на уровне Ферми.

На основе расчетов электронной структуры термоэлектрических материалов $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, был предложен механизм прогнозирования кинетических характеристик полупроводника, в частности, коэффициента термоЭДС, удельного электросопротивления и т.п. Для расчетов коэффициента термоЭДС α в качестве рабочей формулы использовали соотношение [12]:

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

На рис. 3, б, в качестве примера, показано изменение значений коэффициента термоЭДС $\alpha(x)$ $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ при различных температурах. Изменением концентрации атомов Lu в термоэлектрическом материале можно целенаправленно получить высокие как положительные, так и отрицательные значения коэффициента термоЭДС и проводимости, что является одним из условий достижения высоких значений термоэлектрической добротности.

Таким образом, результаты расчетов плотности электронных состояний $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, выполненные на основе результатов структурных исследований, подтверждают прогнозируемую акцепторную природу структурных дефектов, генерированных в кристалле при замещении атомов Hf атомами Lu . Приведенные ниже результаты экспериментальных исследований показывают соответствие результатов расчетов реальным процессам в термоэлектрическом материале.

Исследование электрокинетических и энергетических характеристик $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$

Температурные зависимости удельного сопротивления ρ и коэффициента термоЭДС α для образцов $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, $0 \leq x \leq 0.1$, приведены на рис. 4. Зависимости $\ln\rho(1/T)$ и $\alpha(1/T)$ являются типичными для легированных и компенсированных полупроводников с высоко- и низкотемпературными активационными участками, что указывает на наличие в них нескольких активационных механизмов проводимости. Из активационных участков зависимостей $\ln\rho(1/T)$ вычислены значения энергий активации с уровня Ферми ϵ_F на уровень протекания зоны проводимости (валентной зоны) ϵ_1^p и прыжки электронов ϵ_3^p по состояниям с энергиями, близкими к уровню Ферми ϵ_F , а из активационных участков зависимостей $\alpha(1/T)$ – значение энергий активации ϵ_1^α и ϵ_3^α , которые дают, соответственно, значение амплитуды модуляции зон непрерывных энергий и мелкомасштабной флуктуации СЛСКП [13].

Как показано на рис. 4 и 5, б, коэффициент термоЭДС $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, $x = 0$, имеет отрицательные значения, а электроны являются основными носителями тока. Это – известный и ожидаемый результат, связанный с донорной природой структурных дефектов полупроводника $n-HfNiSn$ [1].

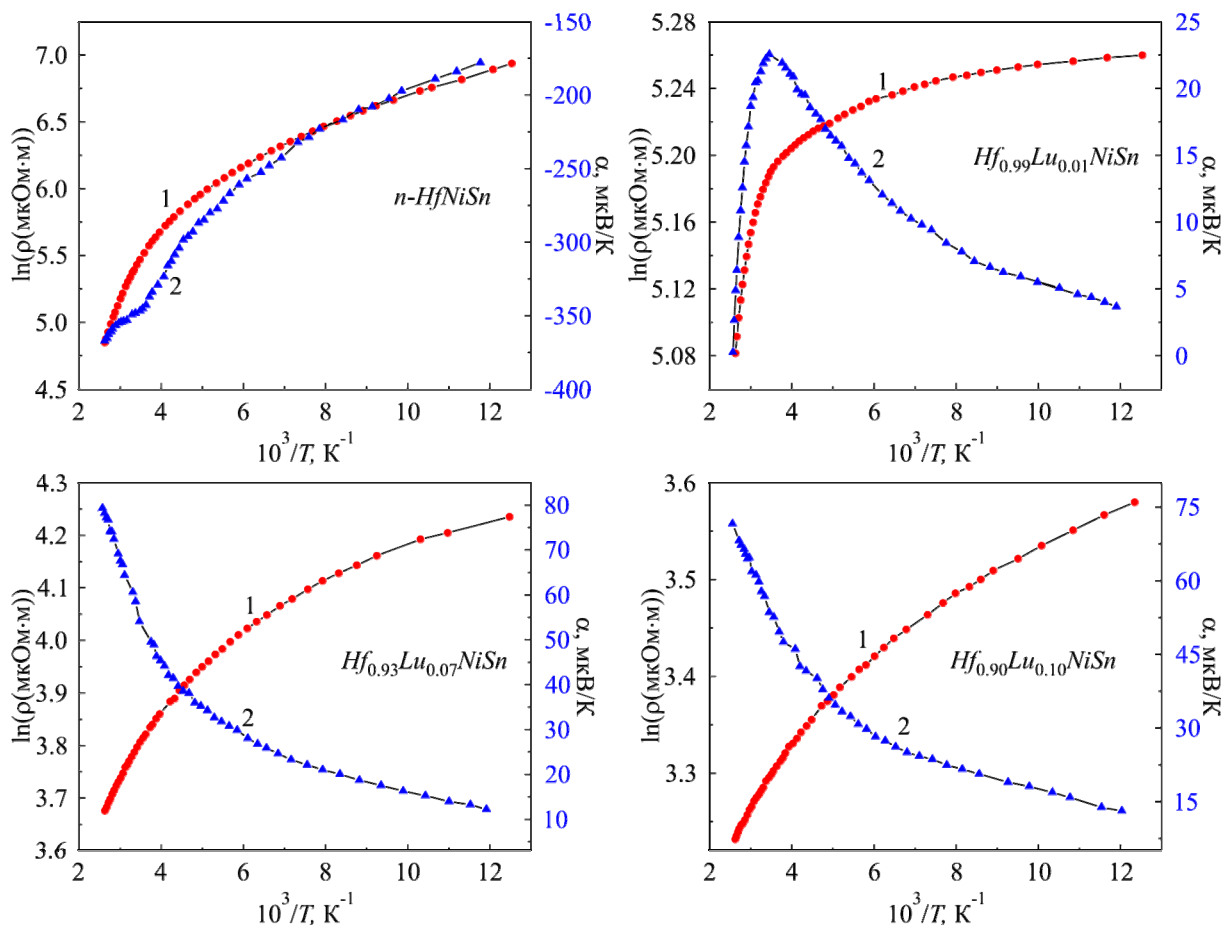


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ (1) и коэффициента термоЭДС α (2) $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$.

Введение в соединение $HfNiSn$ наименьшей концентрации атомов Lu приводит к изменению типа проводимости полупроводника $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$: при $x \geq 0.01$ значения коэффициента термоЭДС становятся положительными, во всем диапазоне температур, указывая на то, что уровень Ферми находится теперь ближе к валентной зоне, чем к зоне проводимости (рис. 4 и 5, б). Такое поведение уровня Ферми прогнозировали расчеты электронной структуры полупроводника. Оно является следствием появления в кристалле структурных дефектов акцепторной природы при введении атомов Lu .

То, что атомы Lu , введенные в соединение $HfNiSn$, приводят к генерированию в кристалле структурных дефектов акцепторной природы, показывают зависимости изменения значений удельного электросопротивления во всем температурном и концентрационном диапазонах (рис. 5, а). Так, введение наименьшей в эксперименте концентрации атомов Lu сопровождается стремительным уменьшением значений удельного электросопротивления, например, при 80 К, от значений $\rho(x=0) = 1029.1$ мкОм·м до $\rho(x=0.01) = 192.4$ мкОм·м и $\rho(x=0.1) = 35.9$ мкОм·м. Дело в том, что концентрация акцепторов, генерируемых в кристалле при введении наименьшей концентрации Lu ($x=0.01$), является слишком большой, а потому перепрыгивается через промежуток концентраций, при которых уровень Ферми двигался бы от края зоны проводимости к середине запрещенной зоны, что сопровождалось бы ростом значений электросопротивления вследствие уменьшения плотности состояний на уровне Ферми в полупроводнике электронного типа проводимости при его легировании акцепторами.

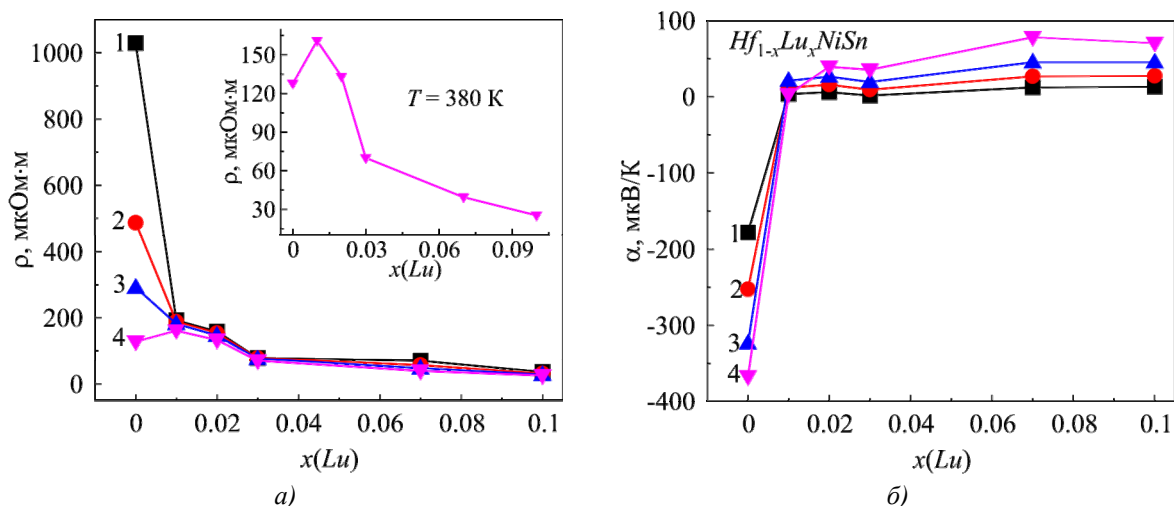


Рис. 5. Изменение значений а) удельного сопротивления $\rho(x)$, б) коэффициента термоЭДС $\alpha(x)$ $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ при температурах: 80 К (1); 160 К (2); 250 К (3); 380 К (4).

Обращаем внимание на факт появления максимума на зависимости $\rho(x)$ при температуре $T = 380 K$ (рис. 5, а). Подобную картину сдвига максимума $\rho(x)$ в область больших концентраций примесей наблюдали в [11, 14] при легировании $n-HfNiSn$ акцепторными примесями Rh и Co . Данный эффект объяснялся генерированием в кристалле одновременно с дефектами акцепторной природы также структурных дефектов донорной природы, ионизация которых происходит при более высоких температурах.

Доказательством того, что уровень Ферми пересек середину запрещенной зоны и движется именно в направлении валентной зоны при легировании $n-HfNiSn$ атомами Lu , является поведение зависимости коэффициента термоЭДС $\alpha(x)$ $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ (рис. 5, б). Так, значение коэффициента термоЭДС, например, при 80 К, изменяется от значений $\alpha(x=0) = -178.1 \text{ мкВК}^{-1}$ до $\alpha(x=0.01) = 3.7 \text{ мкВК}^{-1}$ и $\alpha(x=0.1) = 13.2 \text{ мкВК}^{-1}$, что свидетельствует об изменении типа основных носителей тока в $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ – от электронов при $x=0$ до дырок при $x \geq 0.01$.

Обращаем также внимание на зависимость коэффициента термоЭДС $\alpha(x)$ $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ при $T = 380 K$. Значение коэффициента термоЭДС при температуре $T = 380 K$ изменялось с изменением концентрации примесных атомов Lu следующим образом: от $\alpha(x=0) = -367.2 \text{ мкВК}^{-1}$ до $\alpha(x=0.01) = 0.2 \text{ мкВК}^{-1}$ и $\alpha(x=0.02) = 39.4 \text{ мкВК}^{-1}$. Видно, что при составе $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ $x = 0.01$ и температуре $T = 380 K$, концентрации ионизированных акцепторов и доноров практически уравнились, о чем свидетельствует близкое к нулевому значение коэффициента термоЭДС. Этот результат полностью согласуется с характером поведения $\rho(x)$ при температуре $T = 380 K$ именно в районе концентраций акцепторов $x = 0.01$, что, в свою очередь, также указывает на факт появления в кристалле доноров, пока что неизвестному механизму, при легировании его акцепторной примесью.

Таким образом, два экспериментальных результата – изменение значений удельного сопротивления $\rho(x)$ и коэффициента термоЭДС $\alpha(x)$ $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ указывают на наличие в кристалле сложного механизма генерирования структурных дефектов как акцепторной, так и донорной природы.

В связи с этим интересно проследить за характером изменения энергетических характеристик $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, полученных экспериментально (рис. 6), поведение которых также позволяет сделать вывод, что введение примесных атомов Lu в структуру соединения $HfNiSn$ соп-

рождается генерированием структурных дефектов как акцепторной, так и донорной природы. Так, из рис. 6, а видно, что легирование полупроводника приводит к уменьшению значений энергии активации $\varepsilon_1^p(x)$. Важно объяснить, что значение энергии $\varepsilon_1^p(x)$ для нелегированного полупроводника $n\text{-HfNiSn}$ отображает энергетический зазор между положением уровня Ферми ε_F и краем зоны проводимости. В то же время значения энергии активации $\varepsilon_1^p(x)$ для наименьшей концентрации атомов Lu и всех дальнейших отображают энергетический зазор между положением уровня Ферми и краем валентной зоны. То, что значение энергии активации $\varepsilon_1^p(x=0)$ укладывается в зависимость $\varepsilon_1^p(x)$, является совершенно случайным.

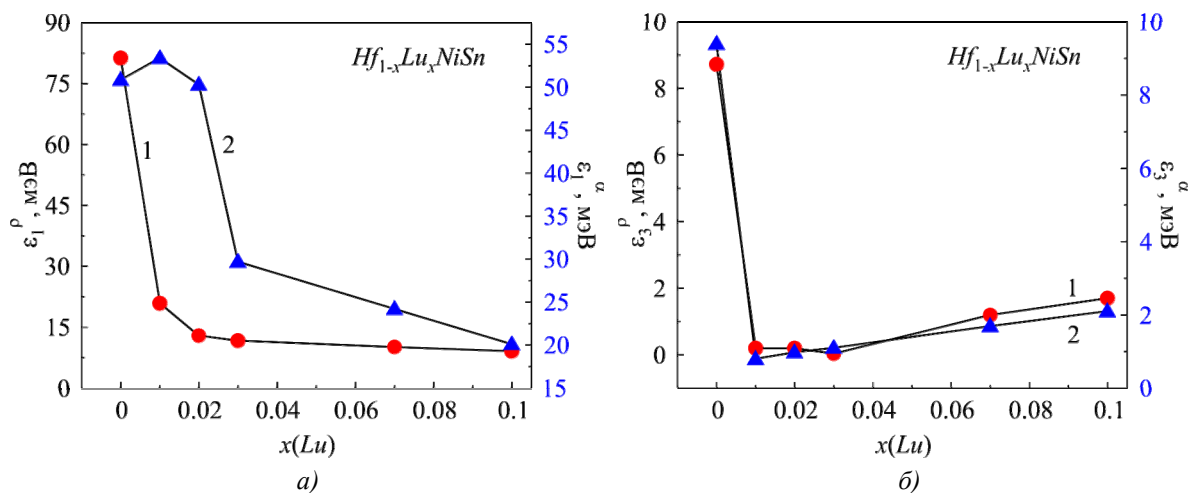


Рис. 6. Изменение значений энергий активации $\varepsilon_1^p(x)$ (1) и $\varepsilon_1^a(x)$ (2) (а) и $\varepsilon_3^p(x)$ (1) и $\varepsilon_3^a(x)$ (2) (б) $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$.

Из характера поведения $\varepsilon_1^p(x)$ следует интересная особенность. Видно, что, начиная с концентрации примеси Lu $x=0.01$ и до $x=0.10$, скорость движения уровня Ферми ε_F к краю валентной зоны с каждым разом уменьшается: на участке концентраций $x=0.01 \div 0.02$ скорость движения составляет $\Delta\varepsilon_F/\Delta x = 8$ мВ/% Lu , на участке $x=0.02 \div 0.03$ – $\Delta\varepsilon_F/\Delta x = 1.2$ мВ/% Lu , на участке $x=0.03 \div 0.07$ – $\Delta\varepsilon_F/\Delta x = 0.4$ мВ/% Lu и на участке $x=0.07 \div 0.10$ – $\Delta\varepsilon_F/\Delta x = 0.3$ мВ/% Lu . В связи с приведенными значениями скорости дрейфа уровня Ферми ε_F на разных концентрационных участках примесных атомов Lu , возникает совершенно логичный вопрос. Поскольку концентрация акцепторных примесей Lu увеличивается по линейному закону, и по такому же закону генерируются структурные дефекты акцепторной природы, то почему уровень Ферми не смещается к краю валентной зоны по такому же закону? Что служит сдерживающим фактором такого движения, а зависимость близка к экспоненциальной?

Отвечая на этот вопрос, логично предположить, что в кристалле, кроме акцепторов, генерируются также и доноры, скорость генерирования которых возрастает при увеличении концентрации введенных в кристалл атомов Lu . Данный вывод перекликается с таковым, сделанным на основе анализа поведения зависимости сопротивления и коэффициента термоЭДС. С другой стороны, одновременная генерация в кристалле с разной скоростью структурных дефектов донорной и акцепторной природы будет сопровождаться изменением степени компенсации полупроводника, а также изменением амплитуды модуляции зон непрерывных энергий СЛСКП по закону, отображающему соотношение в кристалле ионизированных акцепторов и доноров. На рис. 6, а показано изменение значений энергии активации $\varepsilon_1^a(x)$, которая пропорциональна амплитуде модуляции зон непрерывных энергий $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$. Видно, что в случае нелегированного

полупроводника $n\text{-HfNiSn}$ амплитуда модуляции составляет $\varepsilon_1^\alpha(x=0) = 50.9$ мэВ. Введение в полупроводник электронного типа проводимости наименьшей достижимой в эксперименте концентрации примеси Lu , соответствующей составу $x = 0.01$, сопровождается увеличением степени компенсации полупроводника, на что указывает значение амплитуды модуляции $\varepsilon_1^\alpha(x = 0.01) = 53.4$ мэВ. Кроме того, при концентрации $x = 0.01$ меняется тип проводимости полупроводника – дырки становятся основными носителями тока.

Добавление акцепторной примеси Lu в полупроводник, теперь уже дырочного типа проводимости, $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$, $x = 0.01$, естественно, уменьшает степень компенсации, то есть различие в числе ионизированных акцепторов и доноров увеличится. Данный эффект находит свое отображение в уменьшении значений амплитуды модуляции $\varepsilon_1^\alpha(x = 0.02) = 50.3$ мэВ и появлении максимума на зависимости $\varepsilon_1^\alpha(x)$. Понятно, что дальнейшее легирование полупроводника дырочного типа проводимости акцепторной примесью будет лишь уменьшать степень компенсации, значения амплитуды модуляции зон непрерывных энергий также будут уменьшаться (рис. 6, а). Поскольку мы монотонно увеличиваем концентрацию акцепторов в полупроводнике, где дырки являются основными носителями тока, то совершенно логичным было ожидать такого же уменьшения значений амплитуды модуляции зон непрерывных энергий $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$. Однако, как видно из рис. 6, а, изменение значений зависимости $\varepsilon_1^\alpha(x)$ для случаев $x > 0.01$ не изменяется по линейному закону, а напоминает такой, как и в случае $\varepsilon_1^p(x)$, указывая на одновременное генерирование, наряду с акцепторами, также доноров по неизвестному механизму.

Характер изменения значений энергии активации прыжковой проводимости $\varepsilon_3^p(x)$ и энергии активации $\varepsilon_3^\alpha(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ (рис. 6, б) также указывает на генерирование в кристалле дефектов донорной природы по неизвестному механизму. И действительно, монотонное увеличение числа дефектов акцепторной природы в полупроводнике дырочного типа проводимости должно было привести к уменьшению значений энергии активации прыжковой проводимости $\varepsilon_3^p(x)$, поскольку должен был бы уменьшиться радиус локализации электрона. Однако в эксперименте, начиная с концентрации $x \geq 0.03$, мы наблюдаем увеличение значений энергии активации прыжковой проводимости от значений $\varepsilon_3^p(x = 0.03) = 0.04$ мэВ до $\varepsilon_3^p(x = 0.07) = 1.2$ мэВ и $\varepsilon_3^p(x = 0.1) = 1.7$ мэВ. Такое поведение энергии активации прыжковой проводимости $\varepsilon_3^p(x)$ является возможным лишь при условии появления доноров, что увеличивает радиус локализации электрона [4].

Увеличение значений амплитуды модуляции мелкомасштабной флуктуации от значений $\varepsilon_3^\alpha(x = 0.01) = 0.8$ мэВ до $\varepsilon_3^\alpha(x = 0.07) = 1.7$ мэВ и $\varepsilon_3^\alpha(x = 0.1) = 2.1$ мэВ также является возможным лишь при условии генерирования наряду с акцепторами доноров, что будет изменять степень компенсации полупроводника. Можно предположить, что при некотором количестве акцепторов скорость генерирования доноров будет такой же, как и акцепторов и даже большей, что опять-таки изменит степень компенсации полупроводника.

Таким образом, результаты кинетических исследований $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ позволяют говорить о сложном механизме одновременного генерирования в кристалле структурных дефектов акцепторной и донорной природы при введении атомов редкоземельного металла Lu в структуру соединения HfNiSn путем замещения атомов Hf . Ниже будет предложен такой механизм.

Уточнение кристаллической и электронной структур $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$

В [1] была предложена методика получения информации о структуре кристалла, недоступной при использовании рентгеновских методов исследования. Суть методики состоит в том,

что ищется такое пространственное расположение атомов в узлах кристаллической решетки полупроводника, при котором получается соответствие результатов расчетов распределения электронной структуры результатам, полученным из экспериментальных исследований, в частности, изменения положения уровня Ферми.

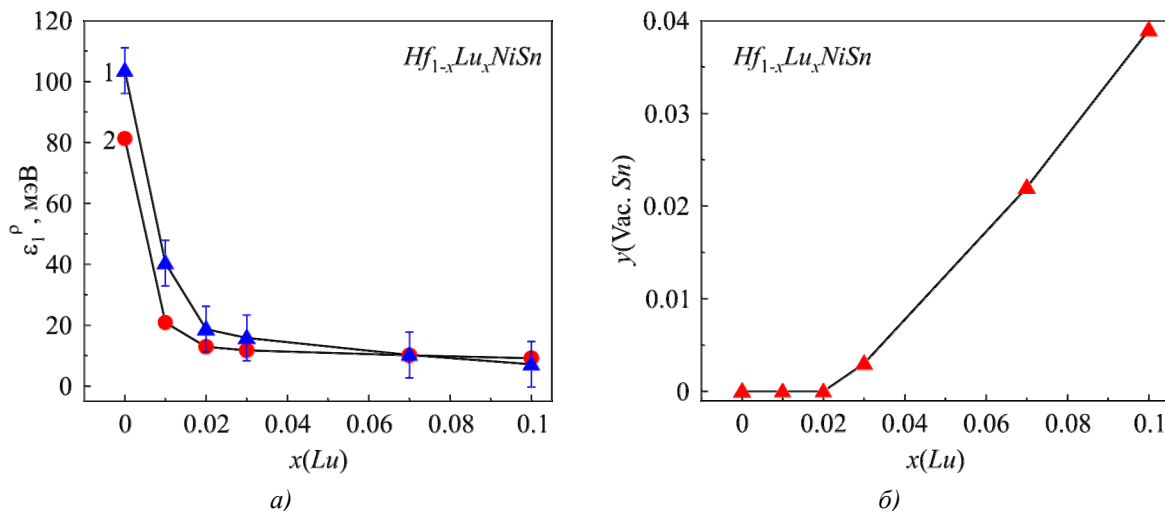


Рис. 7. Рассчитанная (1), а также экспериментально полученная (2) зависимость энергии активации ε_1^p (а) в $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ и динамика изменения концентрации вакансий в кристаллографической позиции Sn (б).

Используя привязку к числовым значениям энергии активации ε_1^p из уровня Ферми на уровень протекания валентной зоны $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, искали степень компенсации, которая обеспечит экспериментально установленную скорость движения уровня Ферми (рис. 7, а, 1). Расчеты DOS проведены для различных вариантов как расположения атомов в узлах элементарной ячейки, так и степени занятости кристаллографической позиции $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ собственными или чужими атомами. Оказалось, что наиболее приемлемым является вариант расположения атомов, предусматривающий появление вакансий в позиции атомов Sn (4b). В этом случае формула соединения изменится: $Hf_{1-x}Lu_xNiSn_{1-y}$, а кристаллическая структура останется упорядоченной. Динамика изменения концентрации вакансий в кристаллографической позиции 4b атомов Sn в $Hf_{1-x}Lu_xNiSn_{1-y}$ изображена на рис. 7, б. Рассчитанная на основе этого скорость движения уровня Ферми в направлении валентной зоны показана на рис. 7, а, зависимость 1, которая в пределах погрешности вычислений совпадает с результатами движения уровня Ферми (рис. 7, а, зависимость 2), полученными из температурных зависимостей удельного электросопротивления (рис. 4).

Выводы

В результате комплексного исследования кристаллической и электронной структур, электрокинетических и магнитных характеристик интерметаллического полупроводника $n-HfNiSn$, сильно легированного атомами редкоземельного металла Lu , установлены механизмы одновременного генерирования в кристалле структурных дефектов акцепторной и донорной природы, которые изменяют степень компенсации термоэлектрического материала и определяют механизмы электропроводности.

Работа выполнена в рамках гранта Национальной академии наук, № 106U000594.

Литература

1. Ромака В.А. Интерметаллические полупроводники: свойства и применение / Ромака В.А., Ромака В.В., Стаднык Ю.В. – Львов: изд.-во Львовской политехники, 2011. – 488 с.
2. T.M. Tritt, M.A. Sabramanian, Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View, *MRS Bulletin* 31 (3), 188 – 198 (2006).
3. G.S. Nolas, J. Poon, and M. Kanatzidis, Recent Developments in Bulk Thermoelectric Materials, *MRS Bulletin* 31 (3), 199 – 205 (2006).
4. Шкловский Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. – М.: Наука, 1979. – 416 с.
5. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства / Л.И. Анатычук. – К.: Наукова думка, 1979. – 768 с.
6. T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns Analysis, *Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7* 378-381, 118 – 123 (2001).
7. M. Schruter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, and G.G. Reddy, First-Principles Investigations of Atomic Disorder Effects on Magnetic and Structural Instabilities in Transition-Metal Alloys, *Phys. Rev. B* 52, 188 – 209 (1995).
8. V.L. Moruzzi, J.F. Janak, and A.R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals* (NY: Pergamon Press, 1978), 348 p.
9. V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, and V. Krajovsky, Peculiarities of Structural Disorder in Zr- and Hf-Containing Heusler and Half-Heusler Stannides, *Intermetallics* 35, 45 – 52 (2013).
10. V.A. Romaka, D. Fruchart, E.K. Hlil, R.E. Gladyshevskii, D. Gignoux, V.V. Romaka, B.S. Kuzhel, and R. Krayjvskii, Features of an Intermetallic *n-ZrNiSn* Semiconductor Heavily Doped with Atoms of Rare-Earth Metals, *Semiconductors* 44 (3), 293 – 302 (2010).
11. V.A. Romaka, P. Rogl, V.V. Romaka, Yu.V. Stadnyk, E.K. Hlil, V.Ya. Krajovsky, and A.M. Horyn, Features of Conduction Mechanisms in *n-HfNiSn* Semiconductor Heavily Doped with Rh Acceptor Impurity, *Semiconductors* 47 (9), 1145 – 1152 (2013).
12. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Т. Дэвис. – М.: Мир, 1982. – 368 с.
13. V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, V.V. Romaka, D. Fruchart, Yu.K. Gorelenko, V.F. Chekurin, and A.M. Horyn, Features of Electrical Conductivity in the *n-ZrNiSn* Intermetallic Semiconductor Heavily Doped with the In Acceptor Impurity, *Semiconductors* 41 (9), 1041 – 1047 (2007).
14. V.A. Romaka, P. Rogl, Yu.V. Stadnyk, V.V. Romaka, E.K. Hlil, V.Ya. Krayovskii, and A.M. Horyn, Features of the Conduction Mechanisms of the *n-HfNiSn* Semiconductor Heavily Doped with the Co Acceptor Impurity, *Semiconductors* 46 (9), 1106 – 1113 (2012).

Поступила в редакцию 06.03.2014.