

Ромака В.А.^{1,2}, Рогль П.-Ф.³, Ромака Л. П.⁴, Крайовский В.Я.²,
Стадник Ю.В.⁴, Качаровский Д.⁵, Горынь А.М.⁴

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

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

³Венский университет, ул. Верингерштрассе, 42, Вена, А-1090, Австрия;

⁴Львовский национальный университет им. І. Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов, 79005, Украина;

⁵Институт низких температур и структурных исследований
им. В. Тшебетовского Польской Академии наук,
ул. Окольна, 2, Вроцлав, 50-422, Польша;

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МЕХАНИЗМОВ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$

Исследованы кристаллическая и электронная структуры, температурные и концентрационные зависимости удельного сопротивления и коэффициента термоЭДС термоэлектрического материала $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ в диапазоне: $T = 80 \div 400$ К, $x = 0.01 \div 0.10$. Выявлены механизмы одновременного генерирования в кристалле структурных дефектов акцепторной и донорной природы, которые изменяют степень компенсации полупроводникового материала и определяют механизмы электропроводности $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$.

Ключевые слова: электронная структура, электросопротивление, коэффициент термоЭДС.

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 $Hf_{1-x}M_xNiSn$.

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

Введение

В работе представлены результаты исследования термоэлектрического материала $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, полученного путем сильного легирования полупроводника $n-HfNiSn$ атомами редкоземельного металла Tm , введенного путем замещения Hf . Легирование проведено с целью оптимизации параметров термоэлектрического материала для получения максимальных

значений термоэлектрической добротности Z ($Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$, где α – коэффициент термоЭДС, σ – удельная электропроводность, κ – коэффициент теплопроводности) [1]. По этой причине исследовано влияние легирующей примеси T_m на смену структурных, энергетических и кинетических характеристик термоэлектрического материала $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, что позволило выявить особенности его механизмов электропроводности.

Интерес к термоэлектрическим материалам на основе интерметаллических полупроводников, в частности, n - $HfNiSn$, n - $ZrNiSn$ и n - $TiNiSn$, обусловлен одновременно высокими значениями электропроводности и коэффициента термоЭДС [2, 3], а также воспроизводимостью характеристик до $T \approx 1300$ К [4], что обеспечивает высокую эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую в широком температурном диапазоне. Перечисленным выше обусловлено то, что интерметаллические полупроводники являются одними из наиболее исследуемых и перспективных термоэлектрических материалов [5-8].

Методики исследований

Исследовалась кристаллическая структура, распределение плотности электронных состояний (DOS), электрокинетические и энергетические характеристики $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$. Образцы синтезированы в лаборатории Института физической химии Венского университета. Методом рентгеноструктурного анализа (метод порошка) получены массивы данных (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $CuK_{\alpha 1}$), а с помощью программы Fullprof [9] рассчитаны структурные характеристики. Химический и фазовый составы образцов контролировались с помощью микронного анализатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Расчеты электронной структуры проводились методами Корринги-Кона-Ростокера (KKR) в приближении когерентного потенциала (CPA) и локальной плотности (LDA) [10] с использованием обменно-корреляционного потенциала Moruzzi-Janak-Williams [11]. Положение уровня Ферми ϵ_F определено с точностью ± 8 мэВ. Температурные и концентрационные зависимости удельного электросопротивления (ρ) и коэффициента термоЭДС (α) относительно меди измерялись в диапазоне температур $T = 80 \div 400$ К в образцах составов $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.01 \div 0.10$ ($N_A^{Tm} \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \div 1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$).

Исследование кристаллической и электронной структур $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$

Микронный анализ концентрации атомов на поверхности образцов $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0 \div 0.10$, подтвердил их соответствие исходным составам шихты, а рентгеновский фазовый и структурный анализы показали, что образцы не содержат следов других фаз. Уточнение кристаллической структуры $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ методом порошка подтвердило выводов [8] относительно неупорядоченности кристаллической структуры n - $HfNiSn$, суть которого состоит в частичном, до $\sim 1\%$, занятии атомами Ni кристаллографической позиции $4a$ атомов Hf , а формулу полупроводника можно записать $(Hf_{1-y}Ni_y)NiSn$, $y \leq 0.01$. Если вспомнить, что атом Ni ($3d^84s^2$) содержит большее число d -электронов, чем атом Hf ($5d^26s^2$), то в кристалле генерируется структурный дефект донорной природы («априорное» легирование донорами [3]),

а электроны являются основными носителями заряда.

С другой стороны, уточнение кристаллической структуры образцов $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ $x = 0.01 \div 0.10$, показало, что введение атомов Tm упорядочивает кристаллическую структуру («залечивает» структурные дефекты) и атомы Ni покидают позицию атомов Hf (4a). Упорядочение структуры $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ делает ее устойчивой, а кинетические характеристики воспроизводимыми при термоциклировании. Упорядочение также приводит к перераспределению плотности электронных состояний. Если в $n-HfNiSn$ существуют структурные дефекты донорной природы, как результат вытеснения до ~1% атомов Hf атомами Ni [8], то упорядочение структуры $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ сопровождается, с одной стороны, уменьшением числа доноров – Ni покидает позицию Hf . С другой стороны, поскольку атом Tm ($4f^{13}5d^06s^2$) содержит на два 5 d -электронов меньше, чем Hf , то в кристалле генерируются структурные дефекты акцепторной природы.

Таким образом, в $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0 \div 0.01$, одновременно происходит уменьшение числа доноров (атомы Ni покидают позицию 4a атомов Hf) и увеличение числа акцепторов (атомы Tm занимают позицию атомов Hf). В таком случае, легирование полупроводника $n-HfNiSn$ электронного типа проводимости наименьшими концентрациями акцепторной примеси ($0 < x \leq 0.02$) увеличит степень компенсации (соотношение числа доноров и акцепторов) [3,12]. При концентрациях $x > 0.01$, когда атомы Ni покинут позицию 4a атомов Hf , в кристалле возрастет концентрация акцепторов, должен измениться тип основных носителей тока, а степень компенсации уменьшится [2, 3].

Расчет электронной структуры $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0 \div 0.01$, проводился для моделирования механизмов электропроводности, поведения уровня Ферми, ширины запрещенной зоны полупроводника. Поскольку легирование $n-HfNiSn$ атомами Tm упорядочивает кристаллическую структуру, расчеты DOS проведены для случая упорядоченного варианта структуры (рис. 1 а).

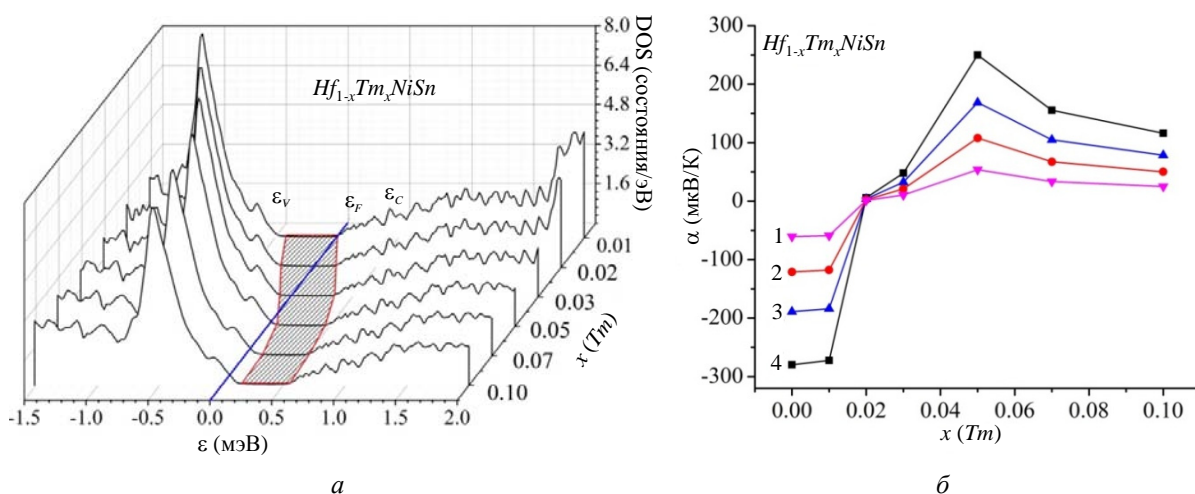


Рис. 1. Расчеты плотности электронных состояний DOS (а) и изменения значений коэффициента термоЭДС (б)

$Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ при температурах:
 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К.

Введение в n - $HfNiSn$ наименьших достижимых в эксперименте концентраций примеси Tm служит причиной дрейфа уровня Ферми ϵ_F от зоны проводимости ϵ_C на расстояние ~ 81.3 мэВ, на котором он располагался [8], к середине запрещенной зоны ϵ_g (заштрихованный участок на рис. 1 а) при $x \approx 0.02$ и дальше к валентной зоне ϵ_V , которую пересечет при $x \approx 0.04$. Дрейф ϵ_F от края зоны проводимости ϵ_C к валентной зоне ϵ_V означает также изменение соотношения основных носителей тока $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$. Так, для концентраций $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x < 0.02$, когда уровень Ферми ϵ_F находится между зоной проводимости ϵ_C и серединой ϵ_g , электроны являются основными носителями электричества. В свою очередь, при $x > 0.02$ и вплоть до пересечения уровнем Ферми валентной зоны, дырки являются основными носителями заряда. Кроме того, пересечение уровнем Ферми ϵ_F валентной зоны должно привести также к изменению механизма электропроводности – активационной на металлическую (переход диэлектрик-металл, который является переходом Андерсона [12]).

Расчеты электронной структуры $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ позволяют прогнозировать кинетические характеристики термоэлектрического материала, в частности, поведение коэффициента термоЭДС $\alpha(x, T)$ при различных температурах (рис. 1б). Для расчетов $\alpha(x, T)$ использовалась рабочая формула [12]:

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

где $g(\epsilon_F)$ – плотность состояний на уровне Ферми. Из рис. 1 б видно, что при разных концентрациях Tm можно получить в термоэлектрическом материале как высокие значения коэффициента термоЭДС обоих знаков, так и электропроводности, которая обеспечивает высокие значения термоэлектрической добротности [1].

Таким образом, результаты расчетов плотности электронных состояний $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, выполненных на основании структурных исследований, подтверждают лишь акцепторную природу, генерируемых в кристалле, структурных дефектов. Результаты исследований кинетических характеристик $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ покажут степень адекватности таких расчетов реальным процессам в материале.

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

Температурные зависимости удельного сопротивления $\ln \rho(1/T)$ и коэффициента термоЭДС $\alpha(1/T)$ для $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0 \div 0.10$, приведенные на рис. 2, являются типичными для сильнолегированных и компенсированных полупроводников (СЛКП) с несколькими активационными участками, что указывает на несколько механизмов проводимости [12]. Из высокотемпературных активационных участков зависимостей $\ln \sigma(1/T)$ вычислены значения энергии активации с уровня Ферми ϵ_F в зоны непрерывных энергий ϵ_1^p , а из таких же зависимостей $\alpha(1/T)$ – значение энергий активации ϵ_1^a , которые дают значение амплитуды модуляции зон непрерывных энергий СЛКП [3, 12].

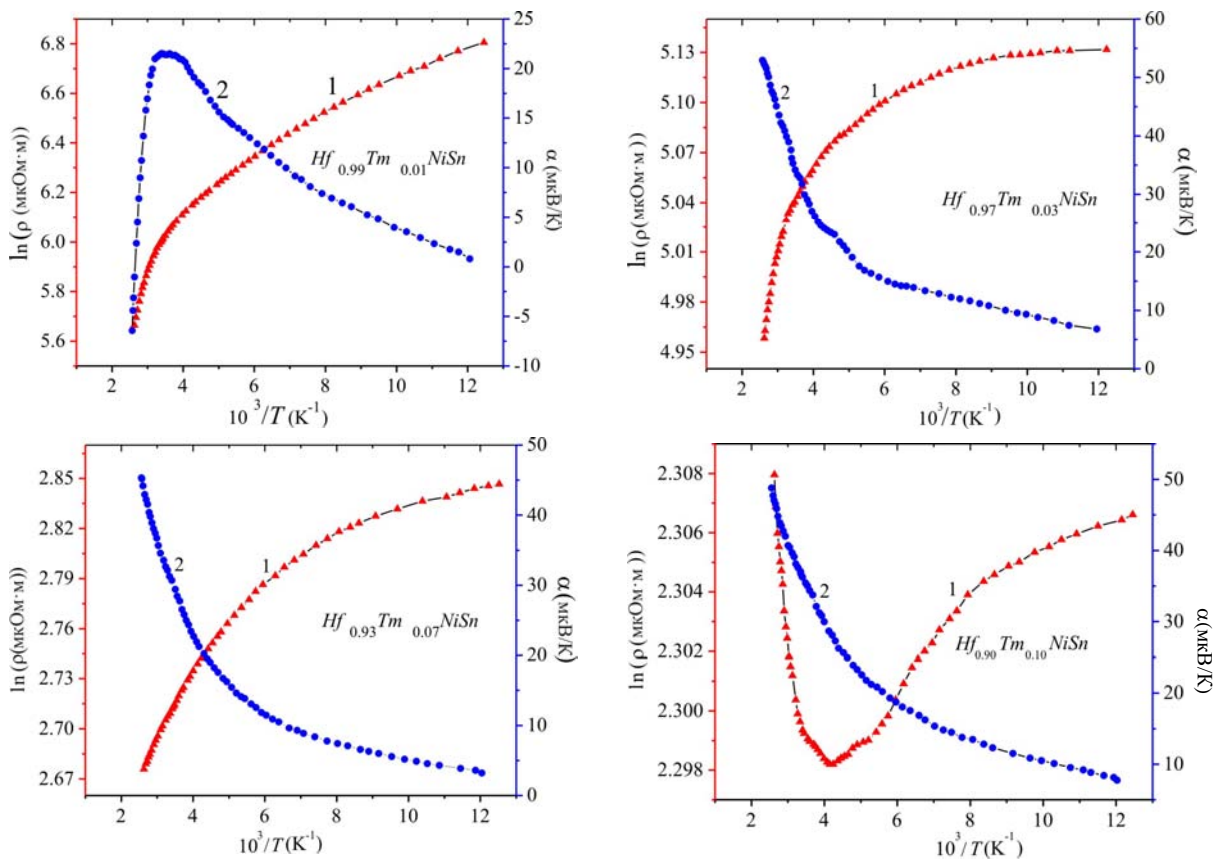


Рис. 2. Температурные зависимости удельного электросопротивления и коэффициента термоЭДС $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$

Наличие на зависимостях $\ln(\rho)$ для $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0 \div 0.07$, высокотемпературных активационных участков указывает на расположение уровня Ферми ϵ_F в запрещенной зоне. Полученный результат противоречит результатам расчетов DOS (рис. 1 а), которые прогнозировали пересечение уровнем Ферми ϵ_F валентной зоны при концентрации Tm $x \approx 0.04$ и переход проводимости диэлектрик-металл [12]. Для $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.10$ активационный участок на $\ln(\rho)$, присутствующий лишь при низких температурах, указывает на скачковый механизм электропроводности по примесной акцепторной зоне.

Отрицательные значения коэффициента термоЭДС $n-HfNiSn$ являются понятными и связаны с «априорным легированием» базового полупроводника $n-HfNiSn$ донорами (позиция атомов Hf до ~1% занята атомами Ni) [8]. В свою очередь, в образце $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.01$, концентрация акцепторной примеси Tm отвечает концентрации присутствующих доноров в $n-HfNiSn$ («априорное легирование» [3]) и реализуется состояние, близкое к полной компенсации, когда уровень Ферми располагался бы вблизи середины ϵ_g . Так, положительные значения коэффициента термоЭДС при низких температурах (рис. 2, 3) указывают, что концентрация генерируемых акцепторов при замещении атомов Hf атомами Tm превышает число дефектов, обусловленных неупорядоченностью структуры $HfNiSn$, а потому уровень Ферми ϵ_F фиксируется примесной акцепторной зоной (у валентной зоны). Однако, при $T = 380$ К знак коэффициента термоЭДС $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.01$, (рис. 3 б) остается отрицательным: $\alpha(x = 0.01) = -3.13$ $\mu V K^{-1}$. Очевидно с температурой изменяется число ионизированных доноров и акцепторов [13].

Экстремум на зависимости $\ln(1/T)$ для образца $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.01$, при $T \approx 270$ К отображает пересечение уровнем Ферми середины запрещенной зоны и дрейфом назад к зоне проводимости. Значит, в $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.01$, концентрация доноров превышает концентрацию акцепторов, а они должны бы быть равными. Можем предположить, что в кристалле генерируются также доноры по неизвестному до сих пор механизму.

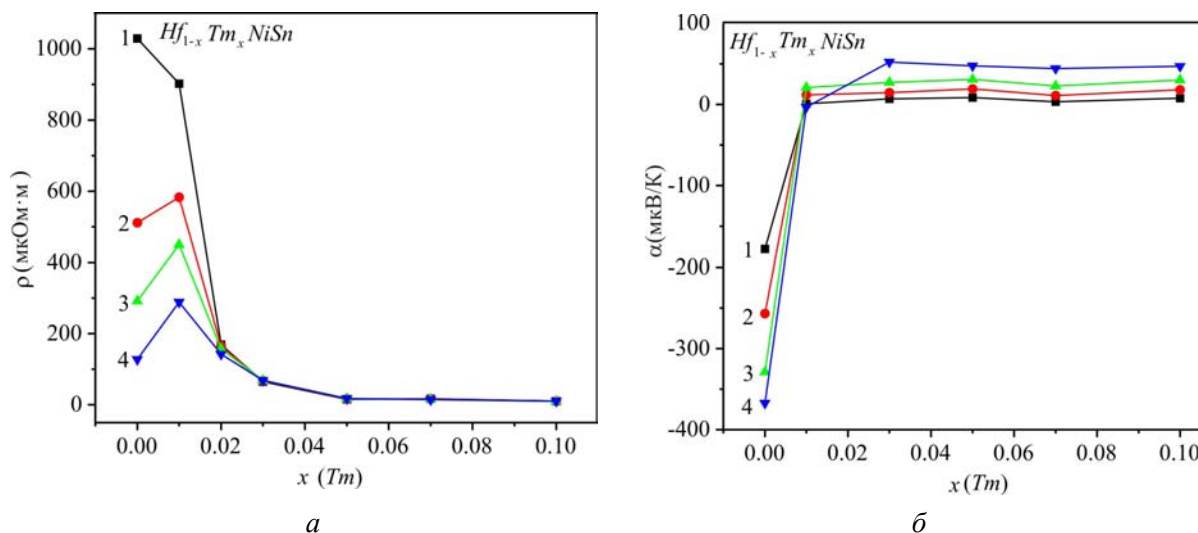


Рис. 3. Изменение значений удельного электросопротивления $\rho(x)$ (а) и коэффициента термоЭДС $\alpha(x)$ (б) $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ при температурах: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К

Из характера изменения значений удельного электросопротивления $\rho(x)$ $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0 \div 0.01$, при различных температурах (рис. 3 а) видно описанную выше структурную особенность полупроводника, которая является причиной одновременного уменьшения свободных электронов по двум механизмам: (1) – уменьшение числа доноров, когда атомы Ni покидают позицию $4a$ атомов Hf («залечивание» дефектов донорной природы) и (2) – вымораживание свободных электронов в акцепторную зону, генерируемую при занятии атомами Tm позиций атомов Hf . Так, введение наименьшей концентрации Tm ($x = 0.01$) при температуре 80 К сопровождается уменьшением значений удельного электросопротивления от $\rho(x=0) = 1029.1$ $\mu\Omega \cdot m$ до $\rho(x=0.01) = 902.32$ $\mu\Omega \cdot m$ и $\rho(x=0.03) = 169.31$ $\mu\Omega \cdot m$. Если бы концентрация введенных акцепторов была меньшей, или концентрация свободных электронов была большей, мы наблюдали бы рост значений $\rho(x)$ из-за уменьшения числа свободных электронов в полупроводнике n -типа при легировании акцепторами. А так, мы сразу получаем полупроводник p -типа. С другой стороны, максимум на зависимости $\rho(x)$ $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x \geq 0.01$, при температуре $T \geq 160$ К (рис. 3а) показывает, что уровень Ферми ϵ_F дрейфует к середине запрещенной ϵ_g , что сопровождается увеличением числа свободных электронов по неизвестному до сих пор механизму, который меняет степень компенсации полупроводника.

Для случаев $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.02 \div 0.10$, положительные значения коэффициента термоЭДС при низких температурах указывают, что концентрация генерируемых в кристалле дефектов акцепторной природы является больше, чем донорных, а уровень Ферми ϵ_F фиксируется на примесной акцепторной зоне. Доказательством того, что уровень Ферми ϵ_F

движется в направлении валентной зоны $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ является поведение зависимости коэффициента термоЭДС $\alpha(x)$ (рис. 3 б). Так, значение коэффициента термоЭДС при 80 К изменяется от значений $\alpha(x=0) = -178.1 \text{ мкВК}^{-1}$ до $\alpha(x=0.01) = 0.82 \text{ мкВК}^{-1}$ и $\alpha(x=0.03) = 6.82 \text{ мкВК}^{-1}$, что свидетельствует об изменении типа основных носителей тока от электронов, при $x=0$, к дыркам, при $x \geq 0.01$.

Теперь высокотемпературный активационный участок на зависимостях $\ln\sigma(1/T)$ $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.02 \div 0.10$ (рис. 2) является проявлением термического забрасывания дырок из уровня Ферми, который фиксируется акцепторной зоной, в валентную зону, увеличивая число свободных дырок. Вместе с тем, металлический ход зависимости $\ln\sigma(1/T)$ при высоких температурах и положительные значения коэффициента термоЭДС для $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.10$, свидетельствуют, что уровень Ферми ϵ_F пересек потолок валентной зоны: состоялся переход проводимости диэлектрик-металл [12]. При этом, при $T < 250 \text{ К}$ скачковый механизм электропроводности указывает на выход уровня Ферми ϵ_F из валентной зоны в запрещенную зону. Такое возможно лишь при условии появления в полупроводнике доноров по неизвестному до сих пор механизму, который компенсирует введенные акцепторы и заставляют уровень Ферми ϵ_F покинуть валентную зону.

В данном контексте интересно проследить за характером изменения энергетических характеристик $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, полученных из экспериментальных исследований. Из рис. 4 видно, что в $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ при увеличении концентрации акцепторов имеет место уменьшение значений энергии активации $\epsilon_1^p(x)$. Важно заметить, что значение энергии $\epsilon_1^p(x)$ для нелегированного полупроводника $n-HfNiSn$ отображает энергетическую щель между положением уровня Ферми ϵ_F и краем зоны проводимости. В то же время, значение энергии активации $\epsilon_1^p(x)$ для наименьшей концентрации атомов Tm и всех дальнейших отображает энергетическую щель между ϵ_F и краем валентной зоны. То, что значение энергии активации $\epsilon_1^p(x=0)$ укладывается в зависимость $\epsilon_1^p(x)$ совершенно случайно.

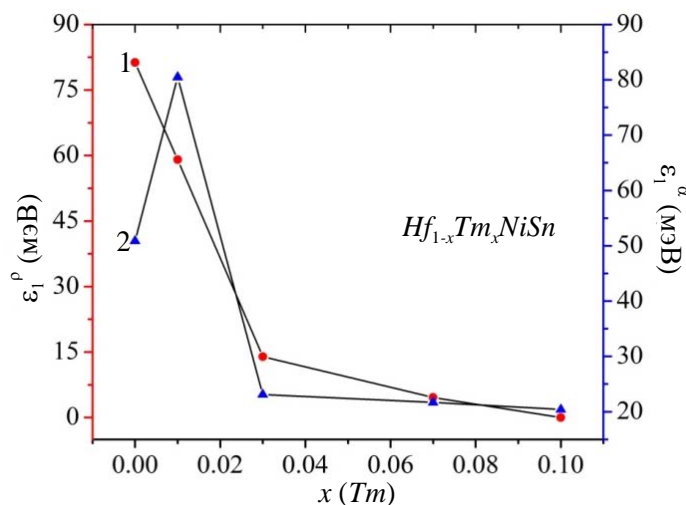


Рис. 4. Изменение значений энергий активации $\epsilon_1^p(x)$ (1) и $\epsilon_1^a(x)$ (2) $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$.

Предположение об одновременном генерировании в $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ кроме акцепторов неизвестных структурных дефектов донорной природы находит подтверждение при анализе скорости дрейфа уровня Ферми. Если сравнить скорость движения уровня Ферми ε_F к валентной зоне, полученную как из расчетов DOS (рис. 1 а), когда в кристалле генерируются лишь структурные дефекты акцепторной природы, так и из экспериментальных исследований (рис. 4), то в эксперименте она меньше в ~ 2.5 раза. Что может «тормозить» такое движение?

Поскольку положение уровня Ферми ε_F задает соотношение доноров и акцепторов (степень компенсации), то снова напрашивается вывод, что в $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ генерируются не только структурные дефекты акцепторной природы, а также доноры по неизвестному механизму, которые «тормозят» движение уровня Ферми ε_F в направлении валентной зоны.

Кроме того, по характеру поведения $\varepsilon_1^p(x)$ (рис. 4) видно, что на участке концентрации примеси Tm $x = 0 \div 0.03$ скорость движения уровня Ферми ε_F к краю валентной зоны представляет $\Delta \varepsilon_F / \Delta x = 22.6$ мэВ/% Tm , а на участке $x = 0.03 \div 0.10$ – $\Delta \varepsilon_F / \Delta x = 2.3$ мэВ/% Tm . Полученный результат, на первый взгляд, нелогичен. Поскольку концентрация акцепторной примеси Tm увеличивается по линейному закону, то по такому же закону должны бы генерироваться в кристалле структурные дефекты акцепторной природы. В таком случае, почему уровень Ферми не движется к краю валентной зоны по такому же закону? Что снова «тормозит» такое движение, уменьшая скорость движения уровня Ферми ε_F ? Это может происходить лишь при условии, когда в $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, кроме акцепторов, генерируются еще и доноры по неизвестному механизму, скорость генерирования которых нарастает при увеличении концентрации Tm .

Одновременное генерирование в кристалле с разной скоростью структурных дефектов донорной и акцепторной природы сопровождается изменением степени компенсации, а также изменением амплитуды модуляции зон непрерывных энергий СЛКП [3,12] по закону, который отображает соотношение ионизированных акцепторов и доноров. На рис. 4 показано изменение значений энергии активации $\varepsilon_1^a(x)$, которая пропорциональна амплитуде модуляции зон непрерывных энергий $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$. Можем увидеть, что в случае $n-HfNiSn$ амплитуда модуляции представляет $\varepsilon_1^a(x=0) = 50.9$ мэВ. Введение в полупроводник n -типа наименьшей в эксперименте концентрации примеси Tm , отвечающей составу $x = 0.01$, сопровождается стремительным увеличением степени компенсации, на что указывает значение амплитуды модуляции $\varepsilon_1^a(x=0.01) = 80.5$ мэВ. Кроме того, при концентрации $x = 0.01$ меняется тип проводимости полупроводника – дырки становятся основными носителями тока.

Легирование теперь полупроводника $p-Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.01$, акцепторной примесью Tm уменьшает степень компенсации, то есть увеличивается различие числа ионизированных акцепторов и доноров, которое находит свое отображение в уменьшении значений амплитуды модуляции $\varepsilon_1^a(x=0.03) = 23.1$ мэВ, а на зависимости $\varepsilon_1^a(x)$ возникает максимум. Понятно, что дальнейшее легирование полупроводника дырочного типа проводимости акцепторной примесью будет лишь уменьшать степень компенсации, а значение амплитуды модуляции зон непрерывных энергий также будет уменьшаться (рис. 4). Учитывая, что в эксперименте линейно нарастает концентрация акцепторов в полупроводнике, где дырки являются

основными носителями тока, то логично бы было ожидать такого же уменьшения значений амплитуды модуляции зон непрерывных энергий $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$. Однако изменение значений зависимости $\epsilon_1^a(x)$ (рис. 4) для случаев $x > 0.01$ напоминает изменение значений $\epsilon_1^p(x)$, которое может свидетельствовать об одновременном генерировании в кристалле акцепторов и доноров по неизвестному механизму.

Таким образом, результаты кинетических исследований $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ позволяют говорить о сложном механизме одновременного генерирования в кристалле структурных дефектов акцепторной и донорной природы при введении атомов редкоземельного металла Tm в структуру соединения $HfNiSn$ путем замещения атомов Hf . Заметим, что структурные исследования не показали таких дефектов, поскольку их концентрация лежит за пределами точности рентгеновских методов исследования.

Для идентификации таких дефектов, определяющих механизм электропроводности термоэлектрического материала $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, использован следующий метод, предложенный в [3]. Рассчитывалась электронная структура $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ для разных вариантов расположения атомов как в узлах элементарной ячейки, так и степени занятости кристаллографических позиций всех атомов собственными или чужими атомами. При этом «привязывали» скорость движения уровня Ферми ϵ_F к числовым значениям энергии активации ϵ_1^p с уровня Ферми ϵ_F на край валентной зоны $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ и искали степень компенсации, которая обеспечит экспериментально установленную скорость движения уровня Ферми (рис. 4, кривая 1). Оказалось, что наиболее приемлемым является вариант расположения атомов, который предусматривает появление вакансий в позиции атомов Sn (4b), концентрация которых растет при увеличении содержания атомов Tm . На основании новых результатов пространственного расположения атомов в кристаллической структуре $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ были уточнены расчеты распределения плотности электронных состояний и, в частности, плотности состояний на уровне Ферми $g(\epsilon_F)$, а также, например, коэффициента термоЭДС при разных температурах (рис. 5), которые полностью согласуются с результатами экспериментальных исследований.

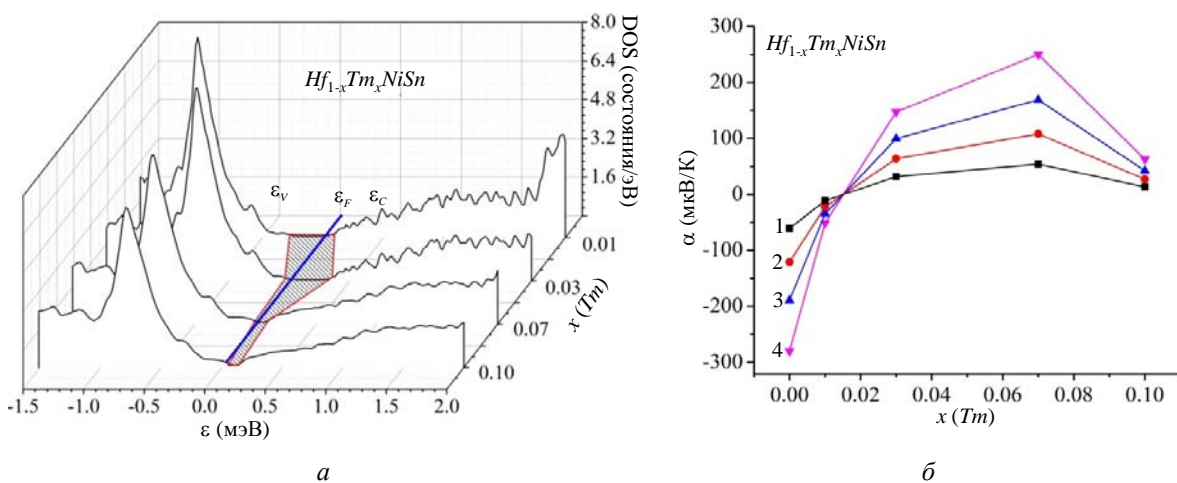


Рис. 5. Уточненный расчет плотности электронных состояний DOS (а) и изменения значений коэффициента термоЭДС (б) $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ при температурах:
 1 – 80 K; 2 – 160 K; 3 – 250 K; 4 – 380 K

Выводы

Таким образом, в результате комплексного исследования структурных, энергетических и кинетических характеристик интерметаллического полупроводника $n\text{-HfNiSn}$, сильнолегированного атомами редкоземельного металла Tm , 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 грантов НАН и МОН Украины, № 0113U007687 и № 0114U005464.

Литература

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства // К.: Наукова думка, 1979. – 768 с.
2. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Kaczorowski D., Stadnyk Yu.V., Korzh R.O., Krajovskii V.Ya. and Kovbasyuk T.M. Features of the Band Structure and Conduction Mechanisms of $n\text{-HfNiSn}$ Semiconductor Heavily Lu -Doped // Semiconductors, Vol. 49, № 3, 2014, P. 290-297.
3. Ромака В.В., Ромака Л.П., Крайовський В.Я., Стадник Ю.В. Станіди рідкісноземельних та перехідних металів // Львів, вид.-во Львівської політехніки, 2015. – 224 с.
4. Ромака В.А., Ромака В.В., Стадник Ю.В. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування // 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 800 °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 // М.: Наука, 1979. – 416 с.

Поступила в редакцию 27.12.2015.