
ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМОВ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ И ПРОВОДИМОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА $HfNi_{1-x}Co_xSn$

Ромака В.А.^{1,2}, Стаднык Ю.В.³, Рогль П.⁴, Ромака Л.П.³, Хлил Е.К.⁵,
Крайовський В.Я.², Горынь А.М.³

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

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

³Львовский национальный университет им. И. Франко,
ул. Университетская, 1, Львов, 79000, Украина;

⁴Институт физической химии Венского университета,
Вэрингер штрассе, 42, Вена, А-1090, Австрия;

⁵Институт Нееля Национального центра научных исследований,
Рю де Мартир, 2, Гренобль, 38042, Франция)

- Исследована кристаллическая и электронная структуры, энергетические и электрокинетические характеристики термоэлектрического материала $HfNi_{1-x}Co_xSn$ в диапазонах: $T = 80 \div 1620 \text{ K}$ и $N_A^{Co} \approx 9.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.05$) $\div 7.6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.40$). Установлено, что в процессе легирования n - $HfNiSn$ атомами Co меняется тип основных носителей тока и механизм электропроводности вследствие изменения степени компенсации полупроводника, вызванного одновременным генерированием в кристалле как структурных дефектов акцепторной природы при замещении атомов Ni атомами Co , так и донорной, при частичном занятии атомами Sn позиций атомов Ni .

Введение

Данной работой мы начинаем исследование нового класса термоэлектрических материалов, которые обладают высокой эффективностью преобразования тепловой энергии в электрическую, а интерметаллический полупроводник n - $HfNiSn$ будет служить основой для получения таких материалов. Полупроводник n - $HfNiSn$, как и ранее исследованные n - $ZrNiSn$ и n - $TiNiSn$ [1, 2], кристаллизуется в кубическую сингонию (пр. группа $F\bar{4}3m$), структурный тип $MgAgAs$. Оптимизация параметров термоэлектрических материалов на основе n - $ZrNiSn$ и n - $TiNiSn$ для получения максимальных значений термоэлектрической добротности (эффективности преобразования тепловой энергии в электрическую) [3] осуществлялась путем сильного легирования полупроводников [4].

Преыдущими исследованиями [5, 6] гальваномагнитных характеристик n - $HfNiSn$ в диапазоне $T = 1.6 \div 300 \text{ K}$ установлено, что электроны являются основными носителями электрического тока, а следовательно, в полупроводнике преобладают дефекты донорной природы неизвестного происхождения.

Исследование процессов сильного легирования подобных полупроводников n - $ZrNiSn$ и n - $TiNiSn$ атомами редкоземельных металлов, переходных $3d$ - и $4d$ -металлов, а также p -элементами позволило установить в каждом конкретном случае механизм образования структурных дефектов донорной, акцепторной или нейтральной природы [7], поскольку концентрация и тип дефектов, в конечном результате, определяют свойства полупроводника

[8]. Исследования показали, что механизм образования структурных дефектов в матрице базового полупроводника в значительной степени определяет механизм генерирования новых дефектов при его сильном легировании. Так, было установлено, что кристаллическая структура соединений $ZrNiSn$ и $TiNiSn$ является неупорядоченной – кристаллографические позиции атомов Zr ($4d^{25}s^2$) на ~ 1 ат.% и Ti ($3d^{24}s^2$) на ~ 0.5 ат.% заняты атомами Ni ($3d^{84}s^2$), что генерирует в кристалле структурные дефекты донорной природы и объясняет механизм их «априорного сильного легирования донорными примесями».

Учитывая предыдущий опыт, логически начать изучение условий получения новых термоэлектрических материалов на основе полупроводника n - $HfNiSn$ с исследования его структурных, энергетических и электрокинетических характеристик, что значительно упростит интерпретацию реакции полупроводника на сильное легирование, например, атомами Co . В предложенной работе приведены результаты таких исследований.

Методики исследований

Исследовалась кристаллическая структура, распределение электронной плотности (DOS), кинетические и энергетические характеристики $HfNi_{1-x}Co_xSn$. Методом рентгеноструктурного анализа получены значения периодов кристаллической решетки $HfNi_{1-x}Co_xSn$, $x = 0 \div 0.40$, и установлены их параметры: координаты атомов, тепловые параметры, занятость кристаллографических позиций. Использовались массивы данных, полученные методом порошка с пошаговой регистрацией интенсивности брегговских отражений (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $CuK\alpha_1$ -излучение, $8^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$). Расчеты, связанные с расшифровкой и уточнением кристаллической структуры $HfNi_{1-x}Co_xSn$, выполненные с использованием программы WinCSD [9]. Фазовый и химический составы образцов контролировались сканирующим электронным микроскопом JEOL-840A. Расчеты DOS выполнены методом функций Грина (KKR-CPA-LDA, программы Akaikk [10] и Wien2k [11]). Измерялись температурные и концентрационные зависимости удельного электро-сопротивления (ρ) и коэффициента термоЭДС (α) $HfNi_{1-x}Co_xSn$ в диапазонах: $T = 80 \div 1620$ К и $NaCo \approx 9.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.05$) $\div 7.6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.40$).

Исследование кристаллической структуры $HfNi_{1-x}Co_xSn$

На первом этапе исследований изучалась кристаллическая структура соединения $HfNiSn$ и область ее возможного существования. Была синтезирована серия образцов, химические составы которых до ~ 2 ат.% отличались от состава $HfNiSn$. Микронзондовый анализ показал, что составы образцов соответствуют составам исходных компонентов шихты. Рентгеноструктурные исследования образцов составов $(Hf_{1-x}Ni_x)NiSn$, $x \leq 0.01$, не выявили следов других фаз, кроме основной, указывая на существование протяженной (до 1 ат.%) области существования соединения $HfNiSn$ вдоль концентрации Ni (твердый раствор внедрения $(Hf_{1-x}Ni_x)NiSn$). В упорядоченном варианте структуры соединения $HfNiSn$ атомы Hf занимают правильную систему точек $4a$ (0, 0, 0), $Ni - 4d$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), а $Sn - 4c$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) [7]. Уточнение кристаллической структуры соединения $HfNiSn$ методом порошка с одновременным уточнением изотропных параметров атомного замещения и занятости кристаллографической позиции Hf ($4a$) показало, что меньше всего значение коэффициента несоответствия модели кристаллической структуры и массива брегговских отражений ($RBr = 2.3\%$) получено для модели, у которой позиция атомов Hf ($5d^{26}s^2$) до ~ 1 ат.% может быть занята атомами Ni ($3d^{84}s^2$), что генерирует в полупроводнике структурные дефекты донорной природы и объясняет

механизм его «априорного сильного легирования донорной примесью».

Учитывая тот факт, что атомные радиусы Ni ($r_{Ni} = 0.1246$ нм) и Co ($r_{Co} = 0.1252$ нм) практически не отличаются, мы не получили информативного и непротиворечивого результата рентгеноструктурных исследований образцов $n-HfNiSn$, легированных атомами Co ($3d^7 4s^2$) путем замещения атомов Ni . Исследования лишь однозначно установили их однородность и однофазность. Однако этот метод анализа даже при использовании современного научного оборудования не позволил установить механизм внедрения атомов Co в структуру полупроводника, то есть, определить, замещает ли Co лишь атомы Ni в его кристаллографической позиции или принимает участие в других структурных перестановках, которые генерируют структурные дефекты. Учитывая, что атом Co имеет на один $3d$ -электрон меньше, чем атом Ni , то замещение атомов Ni атомами Co в соединении $HfNiSn$ будет генерировать в кристалле структурные дефекты акцепторной природы. В то же время, например, атомы Sn ($4d^{10} 5s^2 5p^2$), занимая частично кристаллографическую позицию Ni , генерируют структурные дефекты донорной природы. При этом, необходимо иметь ввиду, что в нелегированном полупроводнике $n-HfNiSn$ кристаллографическая позиция Hf до ~ 1 ат.% может быть занята атомами Ni , что также генерирует структурные дефекты донорной природы.

Таким образом, прямой метод исследования кристаллической структуры полупроводника $HfNi_{1-x}Co_xSn$ не позволил установить природу структурных дефектов, которые определяют его свойства. Для установления такой природы применим метод оптимизации модели кристаллической структуры на основе результатов расчетов электронного спектра и физических свойств полупроводника, предложенный в [7].

Исследование электрокинетических свойств $HfNi_{1-x}Co_xSn$

Температурные зависимости удельного электросопротивления $\ln\rho(1/T)$ и коэффициента термоЭДС $\alpha(1/T)$ для образцов $HfNi_{1-x}Co_xSn$, $x = 0 \div 0.40$, приведены на рис. 1. Прежде, чем перейти к анализу результатов, отметим одну особенность данного класса полупроводников. Так, многократный нагрев в вакууме образцов $HfNi_{1-x}Co_xSn$, $x = 0 \div 0.40$, до $T = 1620$ К и последующее их охлаждение до температуры жидкого азота не приводило к появлению необратимых процессов. Такая термостойкость характеристик полупроводника является залогом его дальнейшего широкого использования в будущем как основы для получения новых термоэлектрических материалов.

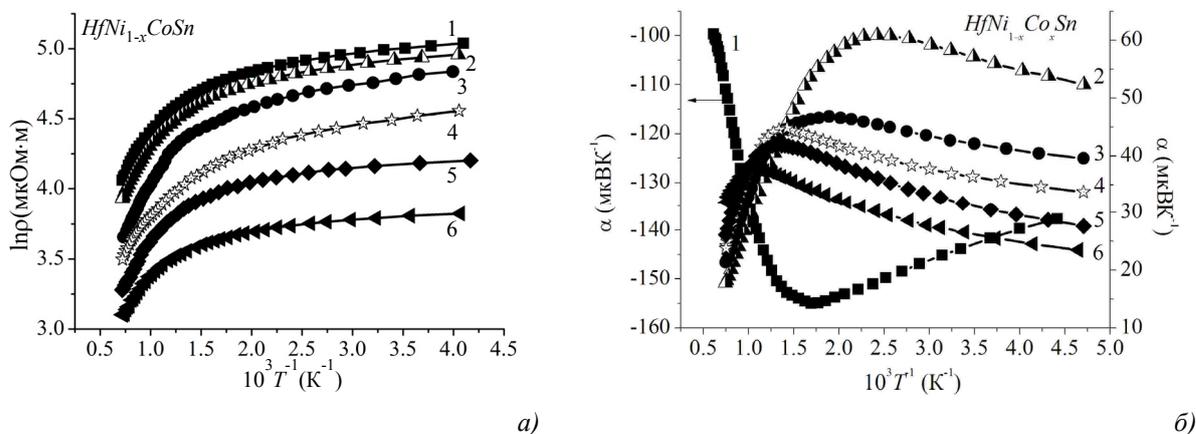


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ (а) и коэффициента термоЭДС α (б) $HfNi_{1-x}Co_xSn$: 1 – $x = 0$; 2 – $x = 0.05$; 3 – $x = 0.15$; 4 – $x = 0.20$; 5 – $x = 0.25$; 6 – $x = 0.40$.

Сначала рассмотрим нелегированный полупроводник $n\text{-HfNiSn}$. С интервалом в несколько лет были синтезированы две серии образцов $n\text{-HfNiSn}$ (№1 и №2), а результаты исследования одного из них (№1) показаны на рис. 1. Температурные зависимости $\ln\rho(1/T)$ и $\alpha(1/T)$ $n\text{-HfNiSn}$ являются типичными для легированных полупроводников с высоко- и низкотемпературными активационными участками, которые свидетельствуют о наличии нескольких активационных механизмов проводимости. Учитывая отрицательный знак коэффициента термоЭДС во всем температурном диапазоне, можем утверждать, что имеет место активация электронов с уровня Ферми (ε_F) на уровень протекания зоны проводимости (ε_1^p) и прыжки электронов (ε_3^p) по состояниям с энергиями, близкими к уровню Ферми [8]. Значение энергии активации ε_1^p для обеих образцов, вычисленное из высокотемпературных активационных участков зависимостей $\ln\rho(1/T)$, оказались близкими: $\varepsilon_1^p(\text{№1}) = 145.9$ мэВ и $\varepsilon_1^p(\text{№2}) = 148.6$ мэВ. Близость значений ε_1^p , а также то, что образцы $n\text{-HfNiSn}$ синтезированы с интервалом в несколько лет, для приготовления которых использованы разные исходные компоненты, может свидетельствовать о том, что природа донорного уровня (зоны) полупроводника не связана с энергетическим уровнем, созданным донорными атомами, а является проявлением собственных структурных дефектов.

Одновременно, из высоко- и низкотемпературных активационных участков зависимостей $\alpha(1/T)$ для обеих образцов вычислены значения энергий активации ε_1^α , которые, как показано в [12], пропорциональны амплитуде зон непрерывных энергий сильнолегированного и компенсированного полупроводника (СЛКН): $\varepsilon_1^\alpha(\text{№1}) = 94.1$ мэВ и $\varepsilon_1^\alpha(\text{№2}) = 49.7$ мэВ. Полученные результаты позволяют сделать ряд выводов. Во-первых, отрицательный знак значений коэффициента термоЭДС для обеих образцов указывает на преобладание концентрации структурных дефектов донорной природы над такими же акцепторной. Во-вторых, поскольку значение энергий активации ε_1^α для обеих образцов намного меньше, чем значение энергий активации ε_1^p , можно утверждать, что в $n\text{-HfNiSn}$ амплитуда модуляции зон непрерывных энергий в несколько раз меньше, чем это было в случае полупроводников $n\text{-ZrNiSn}$ и $n\text{-TiNiSn}$ [1, 2]. Принимая во внимание то, что в образце №1 значение энергии активации ε_1^α практически в 2 раза выше значений в образце №2, а также близость значений энергий активации ε_1^p , можем сделать вывод, что концентрация ионизированных акцепторов в образце №1 в ~ 2 раза выше чем в образце №2. Между прочим напомним, что в полностью компенсированном полупроводнике амплитуда модуляции зон непрерывных энергий равняется $\varepsilon_g/2$, а уровень Ферми располагается по середине запрещенной зоны [8].

При низких температурах в $n\text{-HfNiSn}$ имеет место скачкообразный механизм переноса заряда. Из низкотемпературных участков $\ln\rho(1/T)$ вычислены значения энергии активации скачковой проводимости: $\varepsilon_3^p(\text{№1}) = 5.2$ мэВ и $\varepsilon_3^p(\text{№2}) = 2.9$ мэВ, а с активационных участков $\alpha(1/T)$ – значение энергии активации: $\varepsilon_3^\alpha(\text{№1}) = 4.9$ мэВ и $\varepsilon_3^\alpha(\text{№2}) = 1.9$ мэВ, которые (см. [12]) пропорциональны глубине потенциальной ямы мелкомасштабной флуктуации СЛКН. Поскольку значение энергии активации ε_3^p определяется степенью компенсации полупроводника [8], то большие значения энергии скачкообразной проводимости в образце №1 указывают на большее, чем в образце №2, содержание компенсирующих акцепторов. К подобному выводу приводит сравнение значений энергий активации ε_3^α – чем больше степень компенсации, тем большей глубина потенциальной ямы.

Введение в $n\text{-HfNiSn}$ наименьших в эксперименте концентраций атомов примеси Co

сопровождается изменением типа проводимости полупроводника, а дырки становятся основными носителями электричества во всем диапазоне температур (рис. 1, 2). На первый взгляд, как и прогнозировалось в начале исследований, легирование *n-HfNiSn* атомами *Co* путем замещения атомов *Ni* сопровождается генерированием лишь структурных дефектов акцепторной природы, а поведение кинетических характеристик будто подтверждает сделанное предположение.

Необходимо отметить, что в процессе синтеза образцов по техническим причинам не удалось получить гомогенные образцы составов $HfNi_{1-x}Co_xSn$, $0.005 \leq x \leq 0.03$, и мы начинаем исследование по концентрации примеси $x = 0.05$. Как результат, на зависимостях $\rho(x)$ $HfNi_{1-x}Co_xSn$ (рис. 2) отсутствует максимум, а значение удельного сопротивления монотонно уменьшаются, разумеется, поскольку увеличивается концентрация свободных дырок при легировании акцепторной примесью полупроводника уже *p*-типа проводимости. В то же время, расчеты DOS $HfNi_{1-x}Co_xSn$ показывают, что уровень Ферми пересечет середину запрещенной зоны в районе концентраций $x \approx 0.02$, которой отвечает наивысшая степень компенсации, самое большое значение сопротивления (максимум на $\rho(x)$), а вклад свободных электронов и дырок будет отличаться лишь значениями их эффективных масс. И если в *n-HfNiSn* уровень Ферми располагается ближе к зоне проводимости ($\varepsilon_1^p(Ni1) = 145.9$ мэВ), то в $HfNi_{1-x}Co_xSn$ – ближе к валентной зоне. Мы «перепрыгнули» концентрационный участок наивысшей компенсации полупроводника и сразу получили СЛКН *p*-типа проводимости.

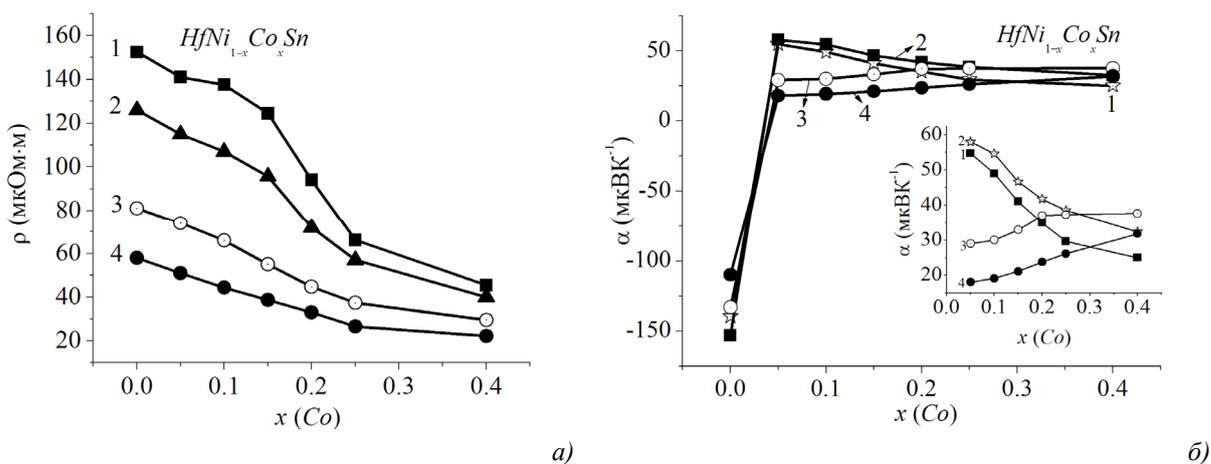


Рис. 2. Изменение значений удельного сопротивления ρ (а) и коэффициента термоЭДС α (б) $HfNi_{1-x}Co_xSn$ при разных температурах: 1 – $T = 250$ К; 2 – $T = 500$ К; 3 – $T = 1000$ К; 4 – $T = 1330$ К.

Из высоко- и низкотемпературных участков зависимостей $\ln\rho(1/T)$ и $\alpha(1/T)$ $HfNi_{1-x}Co_xSn$ вычислены значения энергий активации, о которых говорилось выше при анализе *n-HfNiSn* (рис. 3). Принимая во внимание тот факт, что знак коэффициента термоЭДС $HfNi_{1-x}Co_xSn$, $x \geq 0.05$, является положительным, а уменьшение значений $\varepsilon_1^p(x)$ в диапазоне концентраций $x = 0.05 \div 0.40$ осуществляется практически по линейному закону, можем вычислить скорость движения уровня Ферми в направлении валентной зоны: $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 1.7$ мэВ/ат.% (рис. 3 а). Такое изменение положения уровня Ферми оказывается возможным при условии генерирования в полупроводнике акцепторов, которое может быть при замещении атомов *Ni* атомами *Co*. Отметим, что на рис. 3 а значение энергии активации ε_1^p для $x = 0$ «оторванное» от зависимости $\varepsilon_1^p(x)$ для диапазона концентраций $x = 0.05 \div 0.40$, поскольку в первом случае имеет место активация электронов с уровня Ферми на уровень протекания зоны проводимости, а во втором – активация дырок с уровня Ферми на уровень протекания валентной зоны.

Как следует из рис. 3 а, изменение значений энергии активации скачкообразной проводимости $\varepsilon_3^p(x)$ $HfNi_{1-x}Co_xSn$, в отличие от изменения значений $\varepsilon_1^p(x)$, не носит монотонного характера. Сразу заметим, что именно это, на первый взгляд, незначительное отличие в поведении зависимостей $\varepsilon_3^p(x)$ и $\varepsilon_1^p(x)$ позволило нам понять механизм дефектообразования в $HfNi_{1-x}Co_xSn$. Так вот, поскольку значение энергии активации скачкообразной проводимости $\varepsilon_3^p(x)$ определяется степенью компенсации полупроводника $HfNi_{1-x}Co_xSn$, а атомы примеси Co , как мы сначала предусматривали, генерируют в кристалле структурные дефекты акцепторной природы, абсолютно непонятно, что является причиной максимума в зависимости $\varepsilon_3^p(x)$ при $x = 0.20$ со следующим стремительным уменьшением значений и выходом на плато. Ведь все параметры полупроводника $HfNi_{1-x}Co_xSn$ изменяются монотонно. Мы считаем, что такое поведение зависимости $\varepsilon_3^p(x)$ в полупроводнике p -типа проводимости в интервале концентраций акцепторной примеси $0.05 \leq x \leq 0.20$ является возможным лишь при условии одновременного появления компенсирующих доноров.

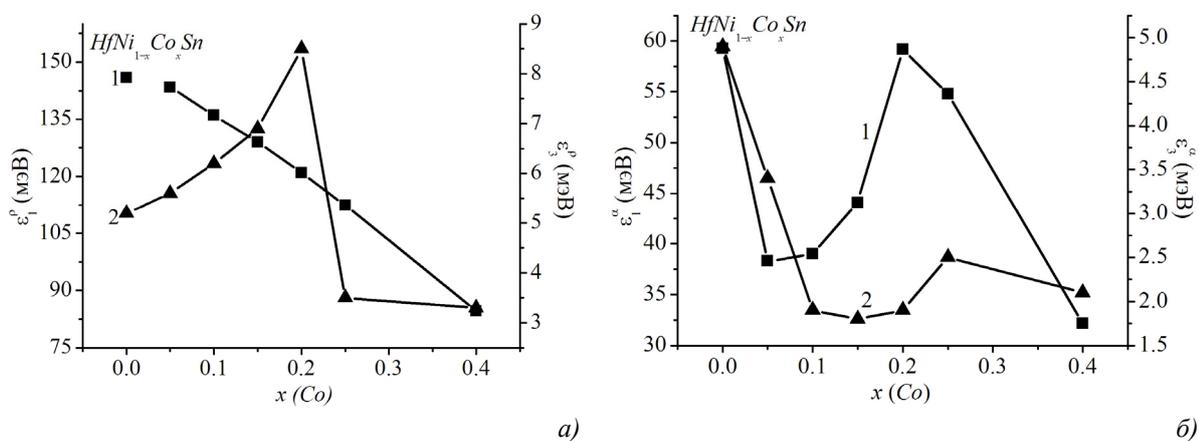


Рис. 3. Изменение значений энергий активации $\varepsilon_1^p(x)$ и $\varepsilon_3^p(x)$ (а), $\varepsilon_1^\alpha(x)$ и $\varepsilon_3^\alpha(x)$ (б) $HfNi_{1-x}Co_xSn$: 1 – ε_1^p и ε_1^α , 2 – ε_3^p и ε_3^α .

Возникает вопрос: а что является источником доноров в $HfNi_{1-x}Co_xSn$? Такой же вопрос возникает и при анализе поведения зависимостей $\varepsilon_1^\alpha(x)$ и $\varepsilon_3^\alpha(x)$ $HfNi_{1-x}Co_xSn$ (рис. 3 б). Так, характер изменения значений $\varepsilon_1^\alpha(x)$ в интервале концентраций $0.05 \leq x \leq 0.20$ свидетельствует, что амплитуда модуляции зон непрерывных энергий СЛКН $HfNi_{1-x}Co_xSn$ увеличивается. Действительно, значения энергии активации $\varepsilon_1^\alpha(x)$ возрастают от $\varepsilon_1^\alpha(x = 0.05) = 38.3$ мэВ к $\varepsilon_1^\alpha(x = 0.20) = 59.2$ мэВ. То, что мы отмечали выше, является возможным лишь при появлении в полупроводнике дырочного типа проводимости компенсирующих электронов при ионизации доноров, природа которых нам была неизвестной. В образцах $HfNi_{1-x}Co_xSn$, $x > 0.20$, уменьшение значений $\varepsilon_1^\alpha(x)$ указывает на уменьшение амплитуды модуляции зон непрерывных энергий, что является возможным лишь при уменьшении степени компенсации $HfNi_{1-x}Co_xSn$ из-за уменьшения или прекращения генерирования структурных дефектов донорной природы.

Таким образом, начальное предположение, что легирование n - $HfNiSn$ атомами Co путем замещения атомов Ni сопровождается генерированием лишь структурных дефектов акцепторной природы не позволяет непротиворечиво объяснить поведение энергетических характеристик СЛКН $HfNi_{1-x}Co_xSn$. Характер изменения значений энергий активации скачкообразной проводимости $\varepsilon_3^p(x)$ и амплитуды модуляции зон непрерывных энергий $\varepsilon_1^\alpha(x)$ однозначно указывают на существование в $HfNi_{1-x}Co_xSn$ источника доноров. Ниже рассмотрим возможный механизм появления доноров.

Исследование распределения электронной плотности $HfNi_{1-x}Co_xSn$

Для прогнозирования поведения уровня Ферми, ширины запрещенной зоны, электрокинетических характеристик n - $HfNiSn$, легированного атомами Co , осуществлены расчеты распределения электронной плотности (DOS). Чтобы результаты расчетов были адекватны экспериментальным исследованиям, они должны базироваться на исчерпывающей информации о кристаллической структуре полупроводника. Наименьшие структурные дефекты, например, разная степень занятости кристаллографической позиции как собственными атомами (наличие вакансий), так и атомами включения (например, атомы Ni в позиции атомов Hf), изменяют локальную симметрию кристалла (локальная аморфизация [7]), что должно учитываться при расчетах. С другой стороны, адекватность результатов DOS результатам экспериментальных исследований *a priori* предусматривает, что модель кристаллической структуры полупроводника соответствует ее реальному состоянию.

Так, авторы [13] на основе литературных данных об энергетических характеристиках $TiNiSn$ и $ZrNiSn$, сравнив их с рассчитанными энергетическими параметрами для разных вариантов расположения атомов в элементарной ячейке соединений, не проводя никаких структурных исследований, установили их структурную неупорядоченность. Придерживаясь подобной логики, однако имея собственные экспериментальные результаты, исследуем механизм дефектоупорядочения при сильном легировании n - $HfNiSn$ атомами Co . Сначала приведем результаты расчетов DOS для n - $HfNiSn$. На рис. 4 а показаны такие результаты для упорядоченного варианта структуры соединения $HfNiSn$, из которых следует, что исследуемое соединение является полупроводником с шириной запрещенной зоны $\epsilon_g \approx 588$ мэВ, а уровень Ферми незначительно заходит в зону проводимости. Тот факт, что уровень Ферми располагается на краю зоны проводимости, согласуется с результатами гальваномагнитных исследований $HfNiSn$ [5, 6], а электроны являются основными носителями тока. Однако, это противоречит результатам кинетических исследований, поскольку исключает наличие активационных механизмов переноса заряда. Таким образом, полученная модель электронной структуры не является адекватной, а, значит, не является адекватной и упорядоченная модель кристаллической структуры соединения $HfNiSn$, о чем мы уже вели речь выше, анализируя результаты структурных исследований.

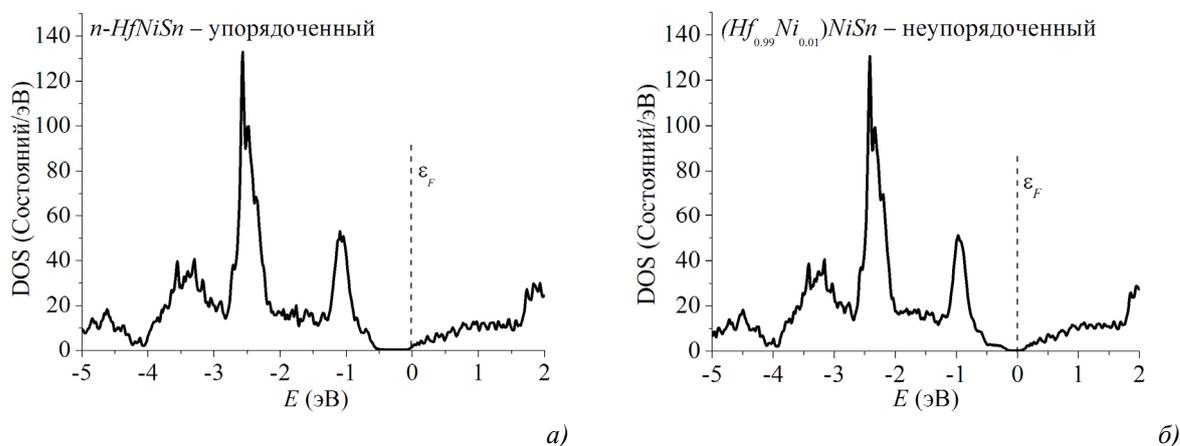


Рис. 4. Расчеты распределения электронной плотности DOS для упорядоченного (а) и неупорядоченного (б) вариантов кристаллической структуры n - $HfNiSn$.

Для получения более точных результатов осуществлены расчеты DOS практически для всех возможных случаев замещения атомов в узлах элементарной ячейки соединения $HfNiSn$. На рис. 4 б

приведен результат, который в самой большой мере согласуется с результатами экспериментальных исследований. Оказалось, что наиболее возможным является вариант неупорядоченной структуры $(Hf_{1-x}Ni_x)NiSn$, $x = 0.01$, соединения $HfNiSn$. Заметим, что такой же результат был получен из структурных исследований $HfNiSn$. Частичное (до 1 ат.%) замещение атомов Hf атомами Ni генерирует в кристалле структурные дефекты донорной природы, а уровень Ферми располагается в запрещенной зоне, ширина которой также уменьшается (рис. 5 а). Оказалось также, что минимум в зависимости изменения значений плотности состояний на уровне Ферми ($DOSF(x)$) (рис. 5 б) для неблагоприятного варианта структуры $(Hf_{1-x}Ni_x)NiSn$ соединения $HfNiSn$ соответствуют составу $(Hf_{0.99}Ni_{0.01})NiSn$. В такой модели полупроводника уровень Ферми лежит в запрещенной зоне, а ее ширина равна $\varepsilon_g \approx 282$ мэВ.

Намного сложнее было получить адекватную модель электронной структуры $HfNi_{1-x}Co_xSn$, поскольку отсутствовало понимание механизма дефектообразования. Для решения данной проблемы мы решили обратную задачу. Используя жесткую привязку к числовым значениям энергии активации (ε_1^p) с уровня Ферми на уровень протекания валентной зоны $HfNi_{1-x}Co_xSn$, проводился поиск степень компенсации полупроводника, который обеспечит экспериментально установленную скорость движения уровня Ферми: $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 1.7$ мэВ/ат.%. При этих условиях осуществлен расчет DOS для разных вариантов как расположения атомов в узлах элементарной ячейки $HfNi_{1-x}Co_xSn$, так и степени занятости кристаллографических позиций (рис. 6). Оказалось, что наиболее приемлемой является модель, которая предусматривает частичное замещение атомов Ni как атомами Co , которые вводятся в структуру $n-HfNiSn$, так и атомами Sn . Последние, занимая кристаллографическую позицию атомов Ni , генерируют в кристалле структурные дефекты донорной природы. Удалось также рассчитать скорость генерирования таких структурных дефектов (рис. 7 а). Расчеты показывают, что введение одного акцептора в $n-HfNiSn$ сопровождается одновременным генерированием от ~ 0.1 (для $x = 0.05$) до ~ 0.23 (для $x = 0.40$) доноров. Такая схема дефектообразования влияет на скорость изменения ширины запрещенной зоны $HfNi_{1-x}Co_xSn$ (рис. 7 а) и плотности состояний на уровне Ферми (рис. 7 б).

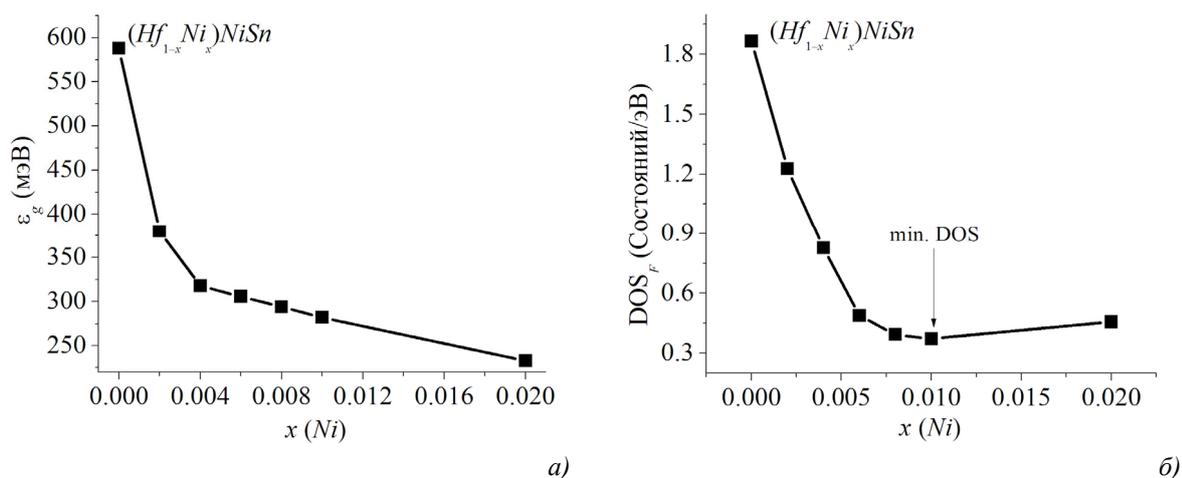


Рис. 5. Расчеты изменения значений ширины запрещенной зоны ε_g (а) и плотности состояний на уровне Ферми $DOSF(x)$ (б) для неупорядоченного варианта структуры $(Hf_{1-x}Ni_x)NiSn$ соединения $HfNiSn$.

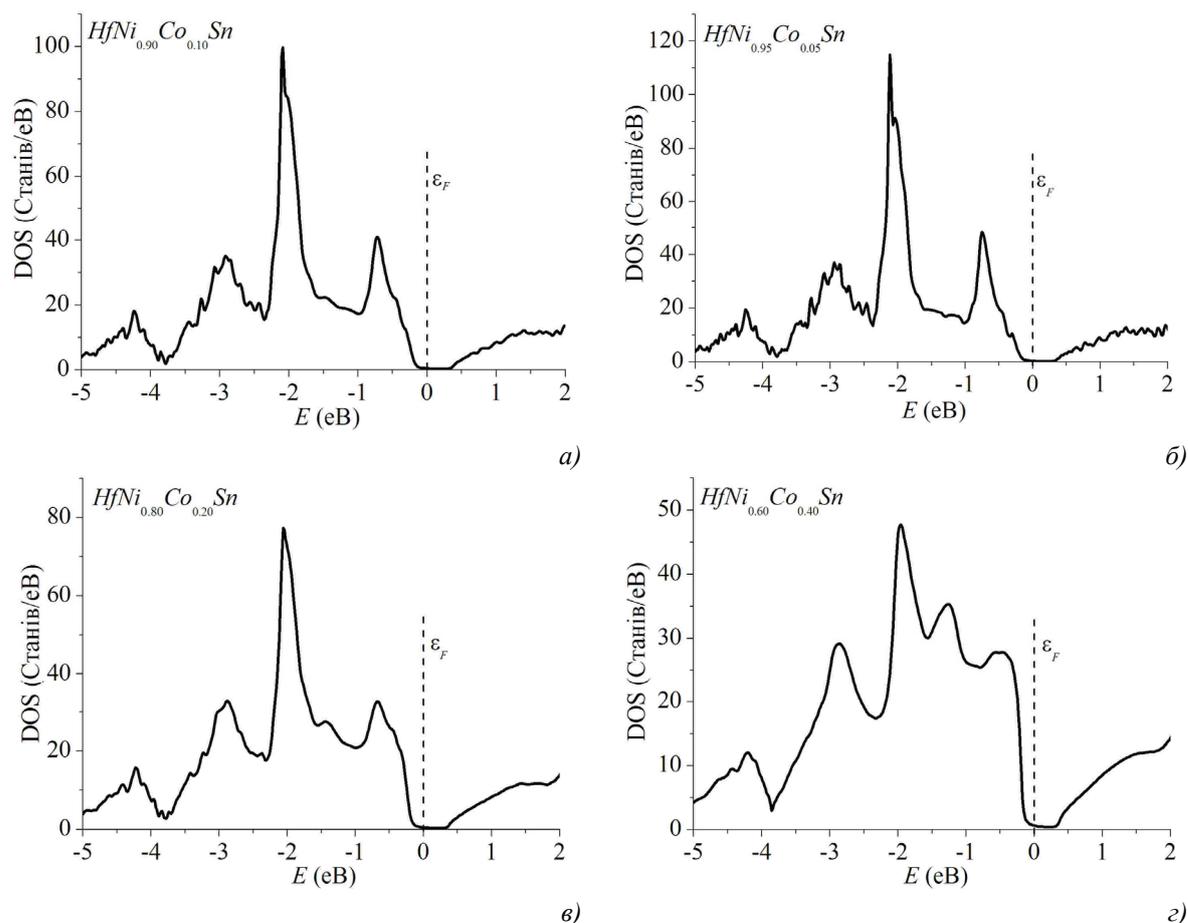


Рис. 6. Расчеты распределения электронной плотности DOS $HfNi_{1-x}Co_xSn$.

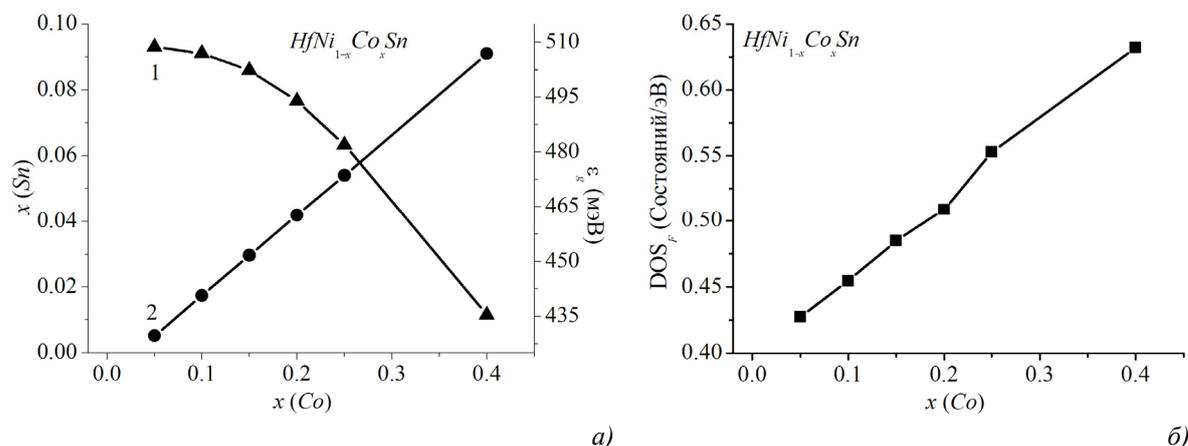


Рис. 7. Расчеты изменения значений ширины запрещенной зоны ϵ_g (1), концентрации донорных дефектов (2) (а) и плотности состояний на уровне Ферми $DOS_F(x)$ (б) $HfNi_{1-x}Co_xSn$.

Выводы

В результате проведенного комплекса исследований кристаллической структуры, энергетического спектра и электрокинетических характеристик интерметаллического полупроводника $n-HfNiSn$, сильнолегированного примесью Co , было выявлено изменение типа основных носителей тока и механизмов электропроводности в связи с изменением степени компенсации полупроводника, вызванного одновременным генерированием в кристалле как структурных дефектов акцепторной природы при замещении атомов Ni атомами Co , так и

донорной, при частичном занятии атомами Sn позиции атомов Ni. Кристаллическая структура *n-HfNiSn* является неупорядоченной, а позиция атомов Hf до ~1 ат.% может быть занятой атомами Ni, что генерирует в полупроводнике структурные дефекты донорной природы и объясняет механизм его «априорного легирования донорами». Полученные результаты позволяют прогнозировать условия получения на основе полупроводника *n-HfNiSn* термоэлектрических материалов с высокими значениями термоэлектрической добротности.

Работа выполнена в рамках грантов Национальной академии наук Украины (№ 0106U000594), Министерства образования и науки, молодежи и спорта Украины (№ ДР 0111U001088).

Литература

1. Особенности интерметаллического полупроводника *n-ZrNiSn*, сильно легированного атомами редкоземельных металлов / В.А. Ромака, D. Fruchart, Е.К. Хлил [и др.] // ФТП. – 2010. – Т. 44, Вып. 2. – С. 310.
2. Особенности механизма „априорного“ сильного легирования интерметаллического полупроводника *n-TiNiSn* / В.А. Ромака, П. Рогль, В.В. Ромака [и др.] // ФТП. – 2011. – Т. 45, Вып. 7. – С. 879.
3. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: [справочник]. – К.: Наукова думка, 1979. – 768 с.
4. Условия достижения максимальных значений коэффициента термоэлектрической мощности в интерметаллических полупроводниках структурного типа *MgAgAs* / В.А. Ромака, Д. Фрушарт, Ю.В. Стаднык, [и др.] // ФТП. – 2006. – Т. 40, Вып. 11. – С. 1309.
5. Диелектризация вакансионных интерметаллических систем *RNiSn*, (*R = Zr, Hf, Ti*) / Ф.Г. Алиев, Н.Б. Брандт, В.В. Козырьков [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 1987. – Т. 45, Вып. 11. – С. 535.
6. Uher C., Yang J., Hu S., Morelli D.T., Meisner G.P. Transport Properties of pure and doped *MNiSn* (*M = Zr, Hf*) // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 59. – № 13. – P. 8615.
7. Ромака В.А. Интерметаллические полупроводники: свойства и применение / В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стаднык – Львов: Львовская политехника, 2011. – 488 с.
8. Шкловский Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников / Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. – М.: Наука, 1979. – 416 с.
9. Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalii P.Yu., Pecharsky V.K., Fundamenskii V.S. CSD – universal program package for single crystal or powder structure data treatment / 12th European Crystallographic Meeting. Collected Abstract. – М.: Nauka, 1989. – P. 155.
10. Schröter 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. – 1995. – Vol. 52. – P. 188.
11. Schwarz K., Blaha P., Madsen G.K.H. Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences // Computer Physics Commun. – 2002. – Vol. 147. – P. 71.
12. Особенности проводимости сильно легированного акцепторной примесью *In* интерметаллического полупроводника *n-ZrNiSn* / В.А. Ромака, Ю.В. Стаднык, В.В. Ромака [и др.] // ФТП. – 2007. – Т. 41, Вып. 9. – С. 1059.
13. Larson P., Mahanti S.D., Kanatzidis M.G. Structural stability of Ni-containing half-Heusler compounds // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 62. – № 19. – P. 12754.

Поступила в редакцию 30.01.2012.