

---

## ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМІВ ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ ТА ПРОВІДНОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $HfNi_{1-x}Co_xSn$

Ромака В.А.<sup>1,2</sup>, Стадник Ю.В.<sup>3</sup>, Рогль П.<sup>4</sup>, Ромака Л.П.<sup>3</sup>, Хліл Е.К.<sup>5</sup>,

Крайовський В.Я.<sup>2</sup>, Горинь А.М.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. Підстригача

НАН України, вул. Наукова 3б, Львів, 79060, Україна;

<sup>2</sup>Національний університет "Львівська політехніка",

вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна;

<sup>3</sup>Львівський національний університет ім. І. Франка,

вул. Університетська, 1, Львів, 79000 Україна;

<sup>4</sup>Інститут фізичної хімії Віденського університету, Верінгер штрассе, 42,

Відень, А-1090, Австрія;

<sup>5</sup>Інститут Нееля Національного центру наукових досліджень, Рю де Мартур, 2,

Гренобль, 38042, Франція)

---

- Досліджено кристалічну та електронну структури, енергетичні та електрокінетичні характеристики термоелектричного матеріалу  $HfNi_{1-x}Co_xSn$  у діапазонах  $T = 80 \div 1620$  К та  $N_A^{Co} \approx 9.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.05$ )  $\div$   $7.6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.40$ ). Встановлено, що у процесі легування  $n$ - $HfNiSn$  атомами  $Co$  змінюється тип основних носіїв струму та механізм електропровідності через зміну ступеня компенсації напівпровідника, викликаного одночасним генерування у кристалі як структурних дефектів акцепторної природи із заміщенням атомів  $Ni$  атомами  $Co$ , так і донорної, за часткового зайняття атомами  $Sn$  позиції атомів  $Ni$ .

### Вступ

Пропонованою працею ми розпочинаємо дослідження нового класу термоелектричних матеріалів, що володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну, а інтерметалічний напівпровідник  $n$ - $HfNiSn$  буде основою для отримання таких матеріалів. Напівпровідник  $n$ - $HfNiSn$ , як і раніше досліджені  $n$ - $ZrNiSn$  та  $n$ - $TiNiSn$  [1, 2], кристалізуються у кубічній сингонії (пр. група  $F\bar{4}3m$ ), структурний тип  $MgAgAs$ . Оптимізація параметрів термоелектричних матеріалів на основі  $n$ - $ZrNiSn$  і  $n$ - $TiNiSn$  для отримання максимальних значень термоелектричної добротності (ефективності перетворення теплової енергії в електричну) [3] здійснювалася шляхом сильного легування напівпровідників [4].

Попередні дослідження [5, 6] гальваноманітних характеристик  $n$ - $HfNiSn$  у діапазоні  $T = 1.6 \div 300$  К встановили, що електрони є основними носіями електричного струму, а значить у напівпровіднику переважають дефекти донорної природи невідомого походження.

Дослідження процесів сильного легування подібних напівпровідників  $n$ - $ZrNiSn$  та  $n$ - $TiNiSn$  атомами рідкісноземельних металів, перехідних  $3d$ - та  $4d$ -металів, а також  $p$ -елементами дозволило встановити у кожному конкретному випадку механізм генерування структурних дефектів донорної, акцепторної чи нейтральної природи [7]. Адже концентрація та тип дефектів у кінцевому результаті визначають властивості напівпровідника [8]. Дослідження показали, що механізм утворення структурних дефектів у матриці базового напівпровідника значною мірою визначає механізм генерування нових дефектів за його сильного легування. Було встановлено, що кристалічна структура сполук  $ZrNiSn$  та  $TiNiSn$  є неупорядкованою – кристалографічні позиції атомів  $Zr$  ( $4d^25s^2$ ) на  $\sim 1$  ат.% та  $Ti$  ( $3d^24s^2$ ) на  $\sim 0.5$  ат.% зайняті атомами  $Ni$  ( $3d^84s^2$ ), що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи та пояснює механізм їх «априорного сильного легування донорними домішками».

Враховуючи попередній досвід, логічно розпочати вивчення умов отримання нових

термоелектричних матеріалів на основі напівпровідника  $n$ - $HfNiSn$  з дослідження його структурних, енергетичних та електрокінетичних характеристик, що значно спростить розуміння реакції напівпровідника на сильне легування, наприклад, атомами  $Co$ . У запропонованій роботі наведено результати таких досліджень.

## Методики досліджень

Досліджувалась кристалічна структура, розподіл електронної густини (DOS), кінетичні та енергетичні характеристики  $HfNi_{1-x}Co_xSn$ . Методом рентгеноструктурного аналізу одержано значення періодів кристалічної ґратки  $HfNi_{1-x}Co_xSn$ ,  $x = 0 \div 0.40$  та встановлено їх параметри: координати атомів, теплові параметри, зайнятість кристалографічних позицій. Використовувалися масиви даних, одержані методом порошку з покровою реєстрацією інтенсивності брегівських відбить (дифрактометр Guinier-Huber image plate system,  $CuK\alpha_1$ -випромінювання,  $8^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ ). Розрахунки, пов'язані з розшифруванням та уточненням кристалічної структури  $HfNi_{1-x}Co_xSn$ , виконані з використанням програми WinCSD [9]. Фазовий та хімічний склад зразків контролювалися скануючим електронним мікроскопом JEOL-840A. Розрахунок DOS виконано методом функцій Гріна (KKR-CPA-LDA, програми AkaiKKR [10] та Wien2k [11]). Вимірювалися температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ( $\rho$ ) та коефіцієнта термоЕРС ( $\alpha$ )  $HfNi_{1-x}Co_xSn$  у діапазонах:  $T = 80 \div 1620$  К та  $N_A^{Co} \approx 9.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.05$ )  $\div 7.6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.40$ ).

## Дослідження кристалічної структури $HfNi_{1-x}Co_xSn$

На першому етапі досліджень вивчалася кристалічна структура сполуки  $HfNiSn$  та область її можливого існування. Була синтезована серія зразків, хімічні складі яких до  $\sim 2$  ат.% відрізнялися від складу  $HfNiSn$ . Мікросондовий аналіз показав, що складі зразків відповідають складам вихідних компонентів шихти. Рентгеноструктурні дослідження зразків складів  $(Hf_{1-x}Ni_x)NiSn$ ,  $x \leq 0.01$  не виявили слідів інших фаз, окрім основної, вказуючи на існування протяжної (до 1 ат.%) області існування сполуки  $HfNiSn$  уздовж концентрації  $Ni$  (твердий розчин включення  $(Hf_{1-x}Ni_x)NiSn$ ). В упорядкованому варіанті структури сполуки  $HfNiSn$  атоми  $Hf$  займають правильну систему точок  $4a$  (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]. Уточнення кристалічної структури сполуки  $HfNiSn$  методом порошку з одночасним уточненням ізотропних параметрів атомного заміщення та зайнятості кристалографічної позиції  $Hf$  ( $4a$ ) показало, що найменше значення коефіцієнта невідповідності моделі кристалічної структури та масиву брегівських відбить ( $R_{Br} = 2.3\%$ ) отримано для моделі, в якій позиція атомів  $Hf$  ( $5d^66s^2$ ) до  $\sim 1$  ат.% може бути зайнята атомами  $Ni$  ( $3d^84s^2$ ), що генерує у напівпровіднику структурні дефекти донорної природи та пояснює механізм його «ап'юріорного сильного легування донорною домішкою».

Враховуючи той факт, що атомні радіуси  $Ni$  ( $r_{Ni} = 0.1246$  нм) та  $Co$  ( $r_{Co} = 0.1252$  нм) практично не відрізняються, ми не одержали інформативного та несуперечливого результату від рентгеноструктурних досліджень зразків  $n$ - $HfNiSn$ , легованих атомами  $Co$  ( $3d^74s^2$ ) шляхом заміщення атомів  $Ni$ . Дослідження лише однозначно встановили їх однорідність та однофазність. Однак цей метод аналізу навіть за використання сучасного наукового обладнання не дозволив встановити механізм входження атомів  $Co$  у структуру напівпровідника, тобто, визначити, чи заміщує  $Co$  лише атоми  $Ni$  у його кристалографічній позиції, чи бере участь у інших структурних перестановках, що генерують структурні дефекти. Враховуючи, що атом  $Co$  має на один  $3d$ -електрон менше, ніж атом  $Ni$ , то заміщення атомів  $Ni$  атомами  $Co$  у сполуці  $HfNiSn$  генеруватиме у кристалі структурні дефекти акцепторної природи. У той же час,

наприклад, атоми  $Sn$  ( $4d^{10}5s^25p^2$ ), займаючи частково кристалографічну позицію  $Ni$ , генерують структурні дефекти донорної природи. При цьому необхідно пам'ятати, що в нелегованому напівпровіднику  $n-HfNiSn$  кристалографічна позиція  $Hf$  до  $\sim 1$  ат.% може бути зайнята атомами  $Ni$ , що також генерує структурні дефекти донорної природи.

Таким чином, прямий метод дослідження кристалічної структури напівпровідника  $HfNi_{1-x}Co_xSn$  не дозволив встановити природу структурних дефектів, що визначають його властивості. Для встановлення такої природи застосуємо метод оптимізації моделі кристалічної структури на основі результатів розрахунку електронного спектру та фізичних властивостей напівпровідника, запропонований у [7].

### Дослідження електрокінетичних властивостей $HfNi_{1-x}Co_xSn$

Температурні залежності питомого електроопору  $\ln\rho(1/T)$  та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(1/T)$  для зразків  $HfNi_{1-x}Co_xSn$ ,  $x = 0 \div 0.40$ , наведено на рис. 1. Перш, ніж перейти до аналізу результатів, відзначимо одну особливість цього класу напівпровідників. приміром, багаторазовий нагрів у вакуумі зразків  $HfNi_{1-x}Co_xSn$ ,  $x = 0 \div 0.40$  до  $T = 1620$  К та наступне їх охолодження до температури рідкого азоту не приводили до появи незворотних процесів. Така термостійкість характеристик напівпровідника є запорукою його подальшого широкого використання у майбутньому як основи для отримання нових термоелектричних матеріалів.

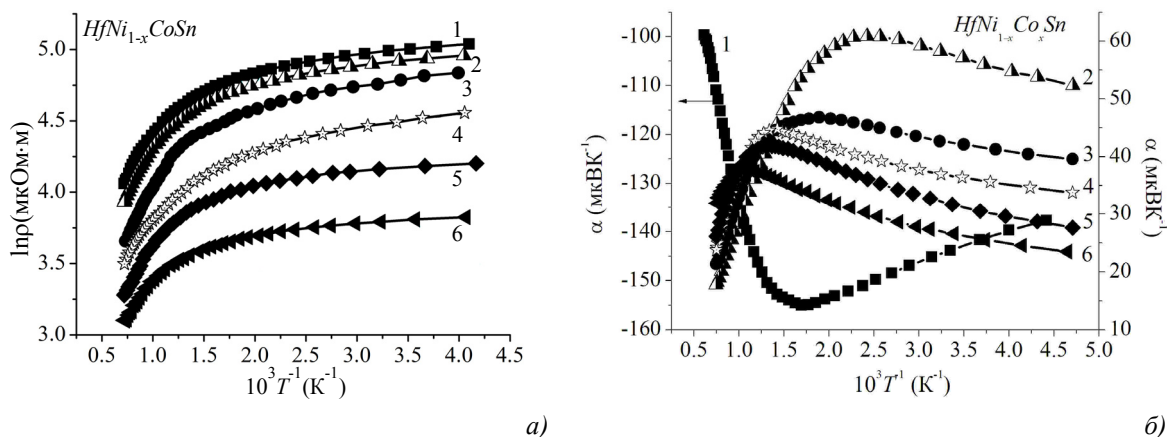


Рис. 1. Температурні залежності питомого опору  $\rho$  (а) та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha$  (б)  $HfNi_{1-x}Co_xSn$ : 1 –  $x = 0$ ; 2 –  $x = 0.05$ ; 3 –  $x = 0.15$ ; 4 –  $x = 0.20$ ; 5 –  $x = 0.25$ ; 6 –  $x = 0.40$ .

Спочатку розглянемо нелегований напівпровідник  $n-HfNiSn$ . З інтервалом у кілька років було синтезовано дві серії зразків  $n-HfNiSn$  (№1 і №2), а результати дослідження одного з них (№1) показано на рис. 1. Температурні залежності  $\ln\rho(1/T)$  та  $\alpha(1/T)$   $n-HfNiSn$  є типовими для легованих напівпровідників з високо- і низькотемпературними активаційними ділянками, які свідчать про наявність кількох активаційних механізмів провідності. Враховуючи від'ємний знак коефіцієнта термоЕРС у всьому температурному діапазоні, можемо стверджувати, що має місце активація електронів з рівня Фермі ( $\epsilon_F$ ) на рівень протікання зони провідності ( $\epsilon_1^p$ ) та стрибки електронів ( $\epsilon_3^p$ ) по станах з енергіями, близькими до рівня Фермі [8]. Значення енергії активації  $\epsilon_1^p$  для обох зразків, обчислене з високотемпературних активаційних ділянок залежностей  $\ln\rho(1/T)$ , виявилися близькими:  $\epsilon_1^p(\text{№1}) = 145.9$  меВ та  $\epsilon_1^p(\text{№2}) = 148.6$  меВ. Близькість значень  $\epsilon_1^p$ , а також те, що зразки  $n-HfNiSn$  синтезовані з інтервалом у кілька років, для приготування яких використовували різні вихідні компоненти, може свідчити про те, що природа донорного рівня (зони) напівпровідника не пов'язана із енергетичним рівнем,

створеним домішковими атомами, а є проявом власних структурних дефектів.

Одночасно з високо- та низькотемпературних активаційних ділянок залежностей  $\alpha(1/T)$  для обох зразків обчислено значення енергій активації  $\varepsilon_1^\alpha$ , які, як показано у [12], пропорційні амплітуді зон неперервних енергій сильнолегованого та компенсованого напівпровідника (СЛКН):  $\varepsilon_1^\alpha(\text{№1}) = 94.1$  меВ та  $\varepsilon_1^\alpha(\text{№2}) = 49.7$  меВ. Отримані результати дозволяють зробити низку висновків. По-перше, від'ємний знак значень коефіцієнта термоЕРС для обох зразків вказує на переважання концентрації структурних дефектів донорної природи над такими ж акцепторної. По-друге, оскільки значення енергій активації  $\varepsilon_1^\alpha$  для обох зразків набагато менші, ніж значення енергій активації  $\varepsilon_1^p$ , можна стверджувати, що в *n-HfNiSn* амплітуда модуляції зон неперервних енергій у кілька разів є меншою, ніж це було у випадку напівпровідників *n-ZrNiSn* та *n-TiNiSn* [1, 2]. Беручи до уваги, що у зразку №1 значення енергії активації  $\varepsilon_1^\alpha$  практично удвічі переважають такі у зразку №2, а також близькість значень енергій активації  $\varepsilon_1^p$ , можемо зробити висновок, що концентрація іонізованих акцепторів у зразку №1 в  $\sim 2$  рази переважає таку у зразку №2. Принагідно нагадаємо, що у повністю компенсованому напівпровіднику амплітуда модуляції зон неперервних енергій дорівнює  $\varepsilon_g/2$ , а рівень Фермі розташовується по середині забороненої зони [8].

За низьких температур в *n-HfNiSn* наявний стрибковий механізм переносу заряду. З низькотемпературних ділянок  $\ln\rho(1/T)$  обчислено значення енергії активації стрибкової провідності:  $\varepsilon_3^p(\text{№1}) = 5.2$  меВ та  $\varepsilon_3^p(\text{№2}) = 2.9$  меВ, а з активаційних ділянок  $\alpha(1/T)$  – значення енергії активації:  $\varepsilon_3^\alpha(\text{№1}) = 4.9$  меВ та  $\varepsilon_3^\alpha(\text{№2}) = 1.9$  меВ, які (див. [12]) пропорційні глибині потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації СЛКН. Оскільки значення енергії активації  $\varepsilon_3^p$  визначається ступенем компенсації напівпровідника [8], то більші значення енергії стрибкової провідності у зразку №1 вказують на більший, ніж у зразку №2, вміст компенсуючих акцепторів. До подібного висновку приводить порівняння значень енергій активації  $\varepsilon_3^\alpha$ : чим більша ступінь компенсації, тим більша є глибина потенціальної ями.

Уведення в *n-HfNiSn* найменших в експерименті концентрацій домішкових атомів *Co* супроводжується зміною типу провідності напівпровідника, а дірки стають основними носіями електрики в усьому діапазоні температур (рис. 1, 2). На перший погляд, як і прогнозувалося на початку досліджень, легування *n-HfNiSn* атомами *Co* шляхом заміщення атомів *Ni* супроводжується генеруванням лише структурних дефектів акцепторної природи, а поведінка кінетичних характеристик ніби підтверджує зроблене припущення.

Необхідно зазначити, що у процесі синтезу зразків з технічних причин не вдалося одержати гомогенні зразки складів  $HfNi_{1-x}Co_xSn$ ,  $0.005 \leq x \leq 0.03$ , і ми починаємо дослідження з концентрації домішки  $x = 0.05$ . Як результат, на залежностях  $\rho(x)$   $HfNi_{1-x}Co_xSn$  (рис. 2) відсутній максимум, а значення питомого опору монотонно зменшуються, що є зрозумілим, оскільки збільшується концентрація вільних дірок при легуванні акцепторною домішкою напівпровідника вже *p*-типу провідності. У той же час розрахунок DOS  $HfNi_{1-x}Co_xSn$  показує, що рівень Фермі перетне середину забороненої зони у районі концентрацій  $x \approx 0.02$ , якій відповідає найвищий ступінь компенсації, найбільше значення опору (максимум на  $\rho(x)$ ), а внесок вільних електронів та дірок буде відрізнятися лише значеннями їх ефективних мас. І якщо в *n-HfNiSn* рівень Фермі розташовується ближче до зони провідності ( $\varepsilon_1^p(\text{№1}) = 145.9$  меВ), то в  $HfNi_{1-x}Co_xSn$  – ближче до валентної зони. Ми «перестригнули» концентраційну ділянку найвищої компенсації напівпровідника і відразу одержали СЛКН *p*-типу провідності.

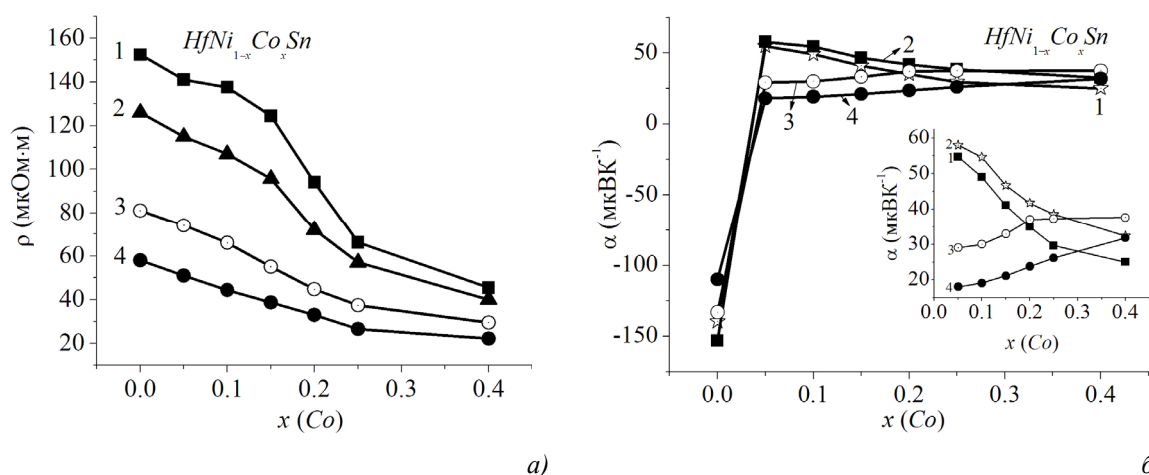


Рис. 2. Зміна значень питомого опору  $\rho$  (а) та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha$  (б)  $HfNi_{1-x}Co_xSn$  при різних температурах: 1 –  $T = 250$  K; 2 –  $T = 500$  K; 3 –  $T = 1000$  K; 4 –  $T = 1330$  K.

З високо-та низькотемпературних ділянок залежностей  $\ln\rho(1/T)$  та  $\alpha(1/T)$   $HfNi_{1-x}Co_xSn$  обчислено значення енергій активації, про які говорилося вище в процесі аналізу  $n-HfNiSn$  (рис. 3). Беручи до уваги той факт, що знак коефіцієнта термоЕРС  $HfNi_{1-x}Co_xSn$ ,  $x \geq 0.05$ , є додатнім, а зменшення значень  $\varepsilon_1^p(x)$  у діапазоні концентрацій  $x = 0.05 \div 0.40$  здійснюється практично за лінійним законом, можемо обчислити швидкість руху рівня Фермі у напрямі валентної зони:  $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 1.7$  меВ/ат.% (рис. 3 а). Така зміна положення рівня Фермі є можливою за умови генерування у напівпровіднику акцепторів, що може бути при заміщенні атомів  $Ni$  атомами  $Co$ . Зазначимо, що на рис. 3 а значення енергії активації  $\varepsilon_1^p$  для  $x = 0$  «відірване» від залежності  $\varepsilon_1^p(x)$  для діапазону концентрацій  $x = 0.05 \div 0.40$ , оскільки у першому випадку має місце активація електронів з рівня Фермі на рівень протікання зони провідності, а у другому – активація дірок з рівня Фермі на рівень протікання валентної зони.

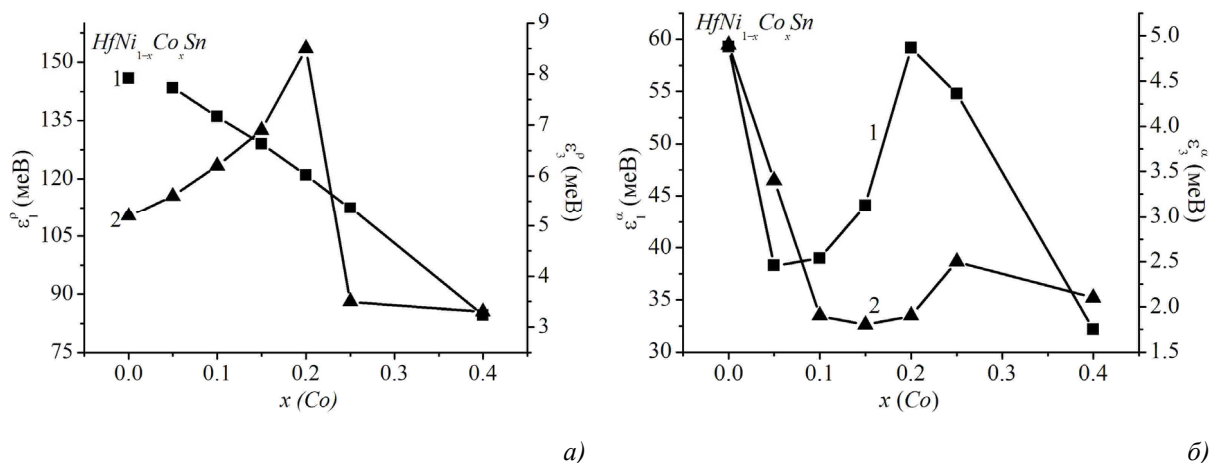


Рис. 3. Зміна значень енергій активації  $\varepsilon_1^p(x)$  і  $\varepsilon_3^p(x)$  (а),  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  і  $\varepsilon_3^\alpha(x)$  (б)  $HfNi_{1-x}Co_xSn$ : 1 –  $\varepsilon_1^p$  та  $\varepsilon_1^\alpha$ , 2 –  $\varepsilon_3^p$  та  $\varepsilon_3^\alpha$ .

Як впливає з рис. 3 а, зміна значень енергії активації стрибкової провідності  $\varepsilon_3^p(x)$   $HfNi_{1-x}Co_xSn$ , на відміну від зміни значень  $\varepsilon_1^p(x)$ , не носить монотонного характеру. Відразу зазначимо, що саме ця, на перший погляд, незначна відмінність у поведінці залежностей  $\varepsilon_3^p(x)$  та  $\varepsilon_1^p(x)$  дозволила нам зрозуміти механізм дефектоутворення в  $HfNi_{1-x}Co_xSn$ . Так от, оскільки

значення енергії активації стрибкової провідності  $\varepsilon_3^p(x)$  визначається ступенем компенсації напівпровідника  $HfNi_{1-x}Co_xSn$ , а домішкові атоми  $Co$ , як ми спочатку передбачали, генерують у кристалі структурні дефекти акцепторної природи, абсолютно незрозуміло, що є причиною максимуму на залежності  $\varepsilon_3^p(x)$  за  $x = 0.20$  з наступним стрімким зменшенням значень та виходом на плато. Адже всі параметри напівпровідника  $HfNi_{1-x}Co_xSn$  змінюються монотонно. Ми вважаємо, що така поведінка залежності  $\varepsilon_3^p(x)$  у напівпровіднику  $p$ -типу провідності в інтервалі концентрацій акцепторної домішки  $0.05 \leq x \leq 0.20$  є можливою лише за умови одночасної появи компенсуючих донорів.

Виникає запитання, а що є джерелом донорів у  $HfNi_{1-x}Co_xSn$ ? Таке ж запитання постає і при аналізі поведінки залежностей  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  та  $\varepsilon_3^\alpha(x)$   $HfNi_{1-x}Co_xSn$  (рис. 3 б). Так, характер зміни значень  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  в інтервалі концентрацій  $0.05 \leq x \leq 0.20$  засвідчує, що амплітуда модуляції зон неперервних енергій СЛКН  $HfNi_{1-x}Co_xSn$  збільшується. Дійсно, значення енергії активації  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  зростають від  $\varepsilon_1^\alpha(x = 0.05) = 38.3$  меВ до  $\varepsilon_1^\alpha(x = 0.20) = 59.2$  меВ. Таке, як ми зазначали вище, є можливе лише появи у напівпровіднику діркового типу провідності компенсуючих електронів при іонізації донорів, природа яких нам була невідомою. У зразках  $HfNi_{1-x}Co_xSn$ ,  $x > 0.20$ , зменшення значень  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  вказує на зменшення амплітуди модуляції зон неперервних енергій, що є можливим лише зі зменшенням ступеню компенсації  $HfNi_{1-x}Co_xSn$  через зменшення або припинення генерування структурних дефектів донорної природи.

Таким чином, початкове припущення, що легування  $n$ - $HfNiSn$  атомами  $Co$  шляхом заміщення атомів  $Ni$  супроводжується генеруванням лише структурних дефектів акцепторної природи не дозволяє несуперечливо пояснити поведінку енергетичних характеристик СЛКН  $HfNi_{1-x}Co_xSn$ . Характер зміни значень енергії активації стрибкової провідності  $\varepsilon_3^p(x)$  та амплітуди модуляції зон неперервних енергій  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  однозначно свідчать про існування у  $HfNi_{1-x}Co_xSn$  джерела донорів. Нижче розглянемо можливий механізм появи донорів.

### Дослідження розподілу електронної густини $HfNi_{1-x}Co_xSn$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі, ширини забороненої зони, електрокінетичних характеристик  $n$ - $HfNiSn$ , легованого атомами  $Co$ , здійснено розрахунок розподілу електронної густини (DOS). Щоб результати розрахунків були адекватні експериментальним дослідженням, вони мають базуватися на вичерпній інформації про кристалічну структуру напівпровідника. Найменші структурні дефекти, наприклад, різна ступінь зайнятості кристалографічної позиції як власними атомами (наявність вакансій), так і атомами включення (наприклад, атоми  $Ni$  у позиції атомів  $Hf$ ), змінюють локальну симетрію кристалу (локальна аморфізація [7]), що повинно враховуватися у розрахунках. З іншого боку, адекватність результатів DOS результатам експериментальних досліджень а рїогї передбачає, що модель кристалічної структури напівпровідника відповідає її реальному стану.

Наприклад, автори [13] на основі літературних даних про енергетичні характеристики  $TiNiSn$  та  $ZrNiSn$ , порівнявши їх з розрахованими енергетичними параметрами для різних варіантів розташування атомів в елементарній комірці сполук, не проводячи жодних структурних досліджень, встановили їх структурну невпорядкованість. Притримуючись подібної логіки, однак маючи власні експериментальні результати, дослідимо механізм дефектоутворення при сильному легуванні  $n$ - $HfNiSn$  атомами  $Co$ . Спочатку наведемо результати розрахунку DOS для  $n$ - $HfNiSn$ . На рис. 4 а показано такі результати для впорядкованого варіанта структури сполуки  $HfNiSn$ , з яких випливає, що досліджувана сполука

є напівпровідником з шириною забороненої зони  $\varepsilon_g \approx 588$  меВ, а рівень Фермі незначно заходить у зону провідності. Той факт, що рівень Фермі розташовується на краю зони провідності узгоджується з результатами гальваномагнітних досліджень  $HfNiSn$  [5, 6], а електрони є основними носіями струму. Однак це суперечить результатам кінетичних досліджень, оскільки виключає наявність активаційних механізмів переносу заряду. Таким чином, одержана модель електронної структури не є адекватною, а значить не є адекватною і упорядкована модель кристалічної структури сполуки  $HfNiSn$ , про що ми вже вели мову вище, аналізуючи результати структурних досліджень.

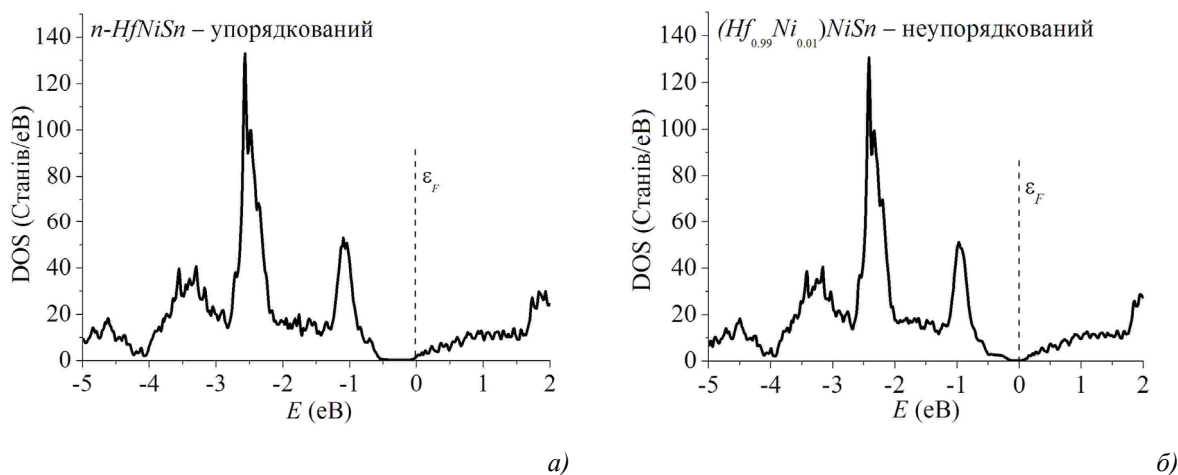


Рис. 4. Розрахунок розподілу електронної густини DOS для упорядкованого (а) та неупорядкованого (б) варіантів кристалічної структури  $n-HfNiSn$ .

Для одержання точніших результатів здійснено розрахунок DOS практично для всіх можливих випадків заміщення атомів у вузлах елементарної комірки сполуки  $HfNiSn$ . На рис. 4 б наведено результат, який у найбільшій мірі узгоджується з результатами експериментальних досліджень. Виявилося, що найімовірнішим є варіант неупорядкованої структури  $(Hf_{1-x}Ni_x)NiSn$ ,  $x = 0.01$ , сполуки  $HfNiSn$ . Зазначимо, що такий же результат було отримано з структурних досліджень  $HfNiSn$ . Часткове (до 1 ат.%) заміщення атомів  $Hf$  атомами  $Ni$  генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи, а рівень Фермі розташовується у забороненій зоні, ширина якої також зменшується (рис. 5 а). Виявилося також, що мінімум на залежності зміни значень густини станів на рівні Фермі ( $DOS_F(x)$ ) (рис. 5 б) для неупорядкованого варіанту структури  $(Hf_{1-x}Ni_x)NiSn$  сполуки  $HfNiSn$  відповідає складу  $(Hf_{0.99}Ni_{0.01})NiSn$ . У такій моделі напівпровідника рівень Фермі лежить у забороненій зоні, а її ширина рівна  $\varepsilon_g \approx 282$  меВ.

Набагато складніше було отримати адекватну модель електронної структури  $HfNi_{1-x}Co_xSn$ , оскільки було відсутнє розуміння механізму дефектоутворення. Для вирішення цієї проблеми ми розв'язали обернену задачу. Використовуючи жорстку прив'язку до числових значень енергії активації ( $\varepsilon_1^p$ ) з рівня Фермі на рівень протікання валентної зони  $HfNi_{1-x}Co_xSn$ , шукалася ступінь компенсації напівпровідника, що забезпечить експериментально встановлену швидкість руху рівня Фермі:  $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 1.7$  меВ/ат.%. За цих умов здійснено розрахунок DOS для різних варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки  $HfNi_{1-x}Co_xSn$ , так і ступеня зайнятості кристалографічних позицій (рис. 6). Виявилося, що найбільш прийнятною є модель, яка передбачає часткове заміщення атомів  $Ni$  як атомами  $Co$ , які уводяться у структуру  $n-HfNiSn$ , так і атомами  $Sn$ . Останні, займаючи кристалографічну позицію атомів  $Ni$ , генерують



у кристалі структурні дефекти донорної природи. Вдалося також розрахувати швидкість генерування таких структурних дефектів (рис. 7 а). Розрахунки показують, що уведення одного акцептора в  $n\text{-HfNiSn}$  супроводжується одночасним генеруванням від  $\sim 0.1$  (для  $x = 0.05$ ) до  $\sim 0.23$  (для  $x = 0.40$ ) донорів. Така схема дефектоутворення впливає на швидкість зміни ширини забороненої зони  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$  (рис. 7 а) та густини станів на рівні Фермі (рис. 7 б).

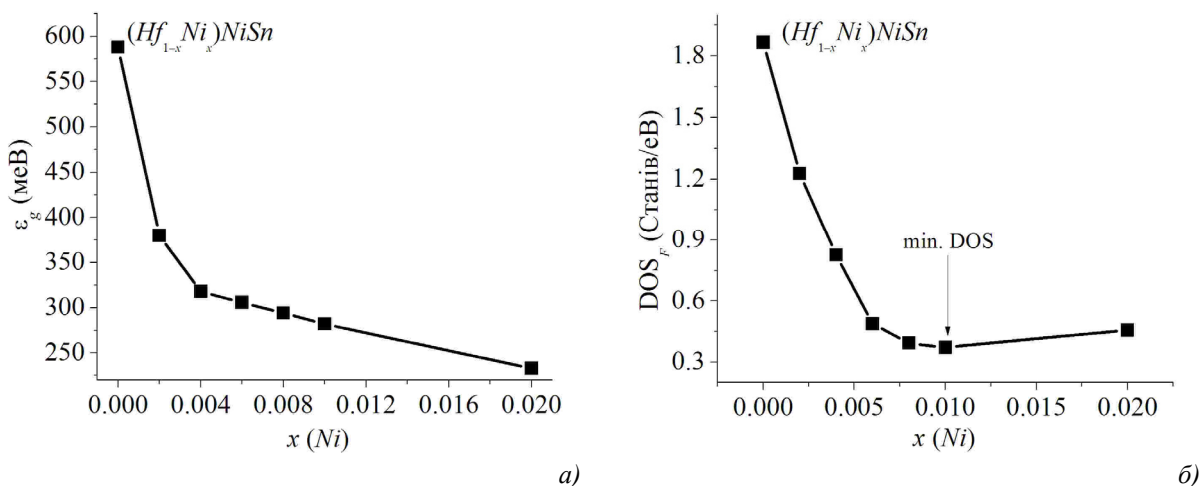


Рис. 5. Розрахунок зміни значень ширини забороненої зони  $\varepsilon_g$  (а) та густини станів на рівні Фермі  $\text{DOS}_F(x)$  (б) для неупорядкованого варіанту структури  $(\text{Hf}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{NiSn}$  сполуки  $\text{HfNiSn}$ .

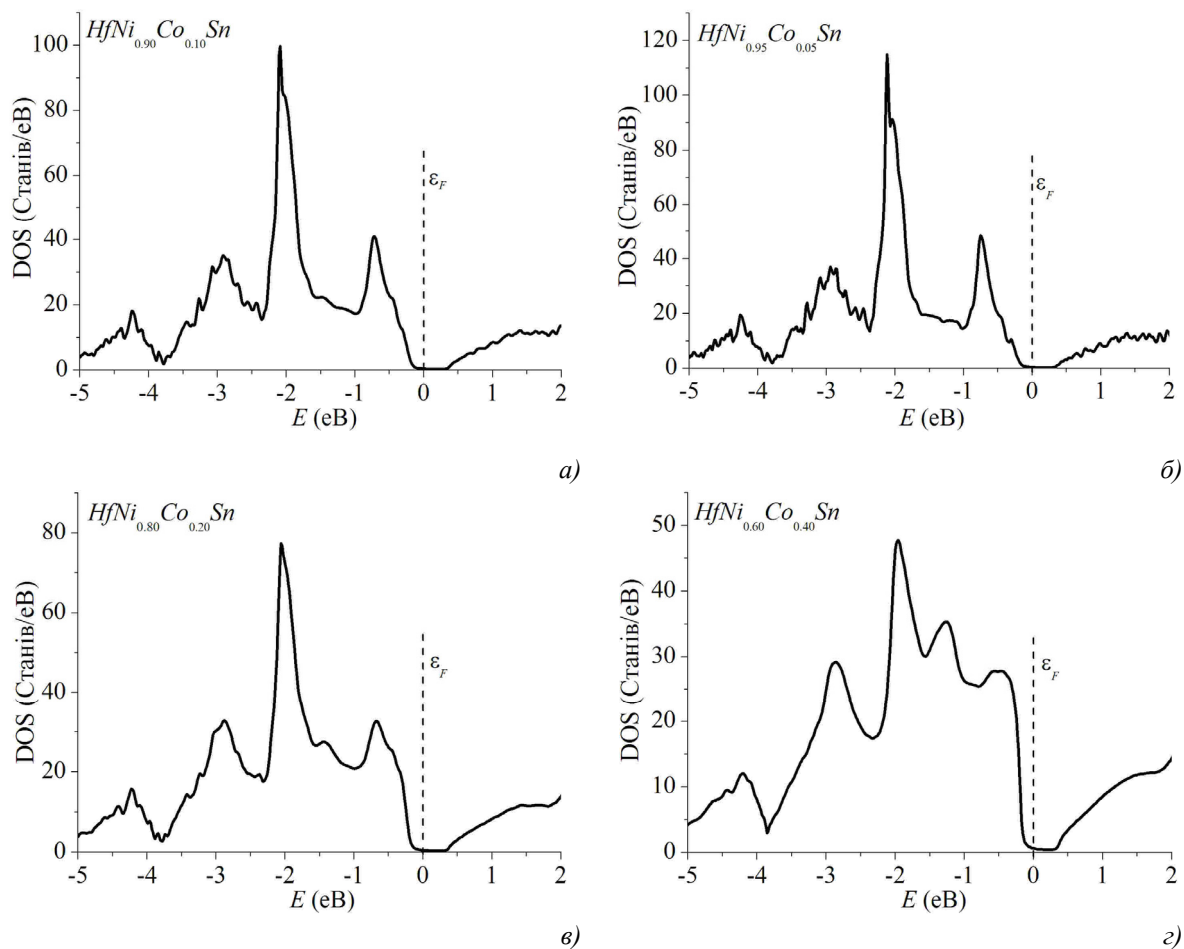


Рис. 6. Розрахунок розподілу електронної густини DOS  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ .



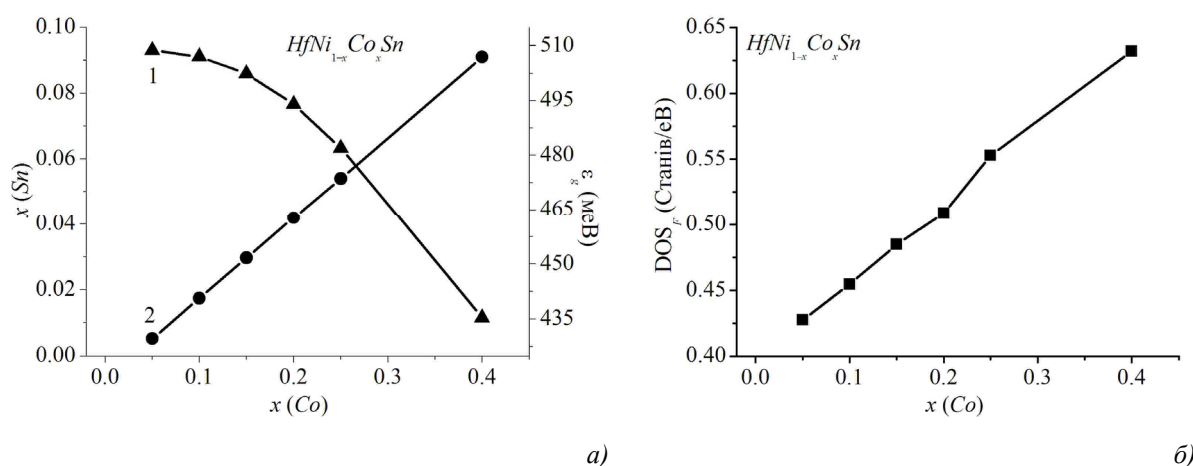


Рис. 7. Розрахунок зміни значень ширини забороненої зони  $\epsilon_g$  (1), концентрації донорних дефектів (2) (а) та густини станів на рівні Фермі  $DOS_F(x)$  (б)  $HfNi_{1-x}Co_xSn$ .

## Висновки

Таким чином, у результаті проведеного комплексу досліджень кристалічної структури, енергетичного спектру та електрокінетичних характеристик інтерметалічного напівпровідника  $n-HfNiSn$ , сильнолегованого домішкою  $Co$ , було виявлено зміну типу основних носіїв струму та механізмів електропровідності через зміну ступеню компенсації напівпровідника, викликаного одночасним генеруванням у кристалі як структурних дефектів акцепторної природи із заміщенням атомів  $Ni$  атомами  $Co$ , так і донорної, при частковому зайнятті атомами  $Sn$  позиції атомів  $Ni$ . Кристалічна структура  $n-HfNiSn$  є невпорядкованою, а позиція атомів  $Hf$  до  $\sim 1$  ат.% може бути зайнятою атомами  $Ni$ , що генерує у напівпровіднику структурні дефекти донорної природи та пояснює механізм його «априорного легування донорами». Одержані результати дозволяють прогнозувати умови отримання на основі напівпровідника  $n-HfNiSn$  термоелектричних матеріалів з високими значеннями термоелектричної добротності.

Робота виконана у рамках грантів Національної академії наук України (№ 0106U000594), Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України (№ ДР 0111U001088).

## Література

1. Особенности интерметаллического полупроводника  $n-ZrNiSn$ , сильно легированного атомами редкоземельных металлов / В.А. Ромака, Д. 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. – К.: Наук. 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. Стадник, [и др.] // ФТП. – 2006. – Т. 40, Вып. 11. – С. 1309.
5. Диэлектризация 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. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування / В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник – Львів: Львівська політехніка, 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 / 12<sup>th</sup> 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. Стадник, 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.

Надійшла до редакції 30.01.2012.