

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

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

²Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна;

³Інститут фізичної хімії Віденського університету, вул. Верингерштрассе, 42, Відень, А-1090;

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

⁵Інститут низьких температур і структурних досліджень ім. В. Тшебятковського
Польської Академії наук, Вроцлав, 50-950, Польща;

⁶АТЗТ НВО «Термоприлад» ім. В.І. Лаха, вул. Наукова, 3, Львів, 79060, Україна

СТРУКТУРНІ, ЕНЕРГЕТИЧНІ ТА КІНЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$

Досліджено кристалічну та електронну структури, температурні і концентраційні залежності питомого електроопору, коефіцієнта термоЕРС та магнітної сприйнятливості термоелектричного матеріалу $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ у діапазоні: $T = 80 \div 40$ К, $N_A^{Lu} \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.001$) $\div 1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.10$)

$H \leq 1$ Тл. Виявлено механізми одночасного генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які змінюють ступінь компенсації напівпровідникового матеріалу і визначають механізми електропровідності, прогнозовані розрахунками електронної структури $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$.

Ключові слова: електронна структура, електроопір, коефіцієнт термоЕРС.

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 $T = 80 \div 40$ K, $N_A^{Lu} \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0.001$) $\div 1.9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0.10$) $H \leq 1$ T. The mechanisms of a simultaneous generation of donor- and acceptor-nature defects in 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, Seebeck coefficient.

Вступ

Цікавість до термоелектричних матеріалів на основі інтерметалічних напівпровідників $n\text{-ZrNiSn}$, $n\text{-HfNiSn}$, $n\text{-TiNiSn}$ та $p\text{-TiCoSb}$, які кристалізуються у структурному типі $MgAgAs$ (просторова група $F\bar{4}3m$) [1], зумовлена одночасно високими значеннями електропровідності та коефіцієнта термоЕРС, що забезпечує високу ефективність перетворення теплової енергії в електричну і робить дані напівпровідникові матеріали одними з найбільш досліджуваних термоелектричних матеріалів [2, 3]. У запропонованій роботі, продовжуючи дослідження сильного легування напівпровідників зі структурою $MgAgAs$ ($N_{A,D} \sim 10^{19} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$), що робить їх сильно леггованими та сильно компенсованими (СЛСКН) [4], на зміну структурних, енергетичних, кінетичних та магнітних характеристик, досліджено

термоелектричний матеріал $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, отриманий шляхом легування n - $HfNiSn$ атоми рідкісноземельного металу Lu .

Дослідження зумовлені тим, що оптимізація параметрів термоелектричних матеріалів для отримання максимальних значень термоелектричної добротності залежить від низки чинників, зокрема, концентрації носіїв, механізмів розсіювання, теплопровідності тощо, а одним із способів такої оптимізації є легування напівпровідника донорними і/або акцепторними домішками [5].

Методики досліджень

Досліджувалася кристалічна структура, розподіл електронної густини (DOS), електрокінетичні та енергетичні характеристики $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$. Зразки синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Методом рентгеноструктурного аналізу з використанням програми Fullprof [6] отримані значення періодів кристалічної ґратки $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$. Для розрахунків структурних характеристик використовувалися масиви даних, отримані методом порошку (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $CuK_{\alpha 1}$ -випромінювання; $8^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$). Хімічний та фазовий склад зразків контролювалися за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM, Zeiss Supra 55VP) та мікрозондового аналізатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Розрахунки електронної структури проводилися методами Корінґи-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [7]. Для розрахунків використовувалися значення постійної ґратки на k -сітці розміром $10 \times 10 \times 10$ та тип параметризації обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [8]. Ширина енергетичного вікна, що охоплюється контуром, становить 16 еВ. Число значень енергії для розрахунку DOS становило 1000. Точність розрахунку положення рівня Фермі становила ± 8 меВ. Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого опору (ρ), коефіцієнта термоЕРС (α) у відношенні до міді та магнітної сприйнятливості (χ) методом Фарадея зразків $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ у діапазонах: $T = 80 \div 400$ К, $N_A^{Lu} \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.01$) $\div 1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.10$) та індукції магнітного поля $H \leq 1$ Тл.

Дослідження структурних особливостей $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ показав їх відповідність вихідним складам шихти, що є одним з експериментальних доказів прогнозованого заміщення атомів Hf на Lu . У свою чергу рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що усі зразки $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ до складу $x = 0,35$ включно не містять слідів інших фаз (рис. 1а, вставка). Дослідження також підтвердили результат [9] стосовно неупорядкованості кристалічної структури n - $HfNiSn$, суть якої полягає у частковому, до $\sim 1\%$, зайнятті атомами Ni ($3d^8 4s^2$) кристалографічного положення $4a$ атомів Hf ($5d^2 6s^2$), що породжує у кристалі структурні дефекти донорної природи, а електрони є основними носіями електрики. Як і очікувалося, заміщення атомів меншого розміру Hf ($r_{Hf} = 0.158$ нм) більшими атомами Lu ($r_{Lu} = 0.173$ нм) призводить до збільшення значень періоду елементарної комірки $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ (рис. 1).

Уточнення кристалічної структури $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ методом порошку з одночасним уточненням ізотропних параметрів атомного заміщення та зайнятості кристалографічного положення Hf ($4a$) показало, що найменше значення коефіцієнта невідповідності моделі кристалічної структури та масиву брегівських відбиттів ($R_{Br} = 2,7\%$) отримано для моделі, в якій зайнятість позиції атомів $Hf(Lu)$ для $x \geq 0.01$, становить 100%. Іншими словами, уведені у структуру атоми Lu упорядковують кристалічну структуру напівпровідника $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, що створює передумови для отримання матеріалу з однозначними та прогнозованими кінетичними характеристиками.

Звертаємо увагу на наявність двох лінійних ділянок на залежності $a(x)$ $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$: $0 \leq x \leq 0.01$ та $x \geq 0.03$. Така, на перший погляд, незначна особливість у поведінці $a(x)$ є характерною для усіх раніше досліджених споріднених твердих розчинів $Zr_{1-x}R_xNiSn$ (R – рідкісноземельний метал) [10] і слугувала додатковим підтвердженням правильності запропонованої моделі кристалічної структури n - $HfNiSn$ [9]. Справді, якщо у вихідній структурі сполуки $HfNiSn$ положення атомів Hf частково зайняті атомами меншого розміру Ni [1], то з легуванням напівпровідника атомами рідкісноземельного металу на ділянці $0 \leq x \leq 0.01$ відбувається витіснення атомів меншого розміру Ni ($r_{Ni} = 0.124$ нм) атомами значно більшого розміру Lu (на $\sim 40\%$). При концентраціях домішки $x \geq 0.01$ всі атоми Ni будуть витіснені з положень атомів Hf і наявне заміщення атомів Hf на Lu , у яких різниця в атомних радіусах є значно меншою. У такому разі амплітуда зміни значень періоду елементарної комірки $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ на ділянках $0 \leq x \leq 0.01$ та $x \geq 0.03$ буде різною; у першому випадку ця зміна буде більшою, на що вказує більший кут нахилу залежності $a(x)$, що є можливим лише з витісненням атомів меншого розміру Ni з положень атомів більшого розміру Hf .

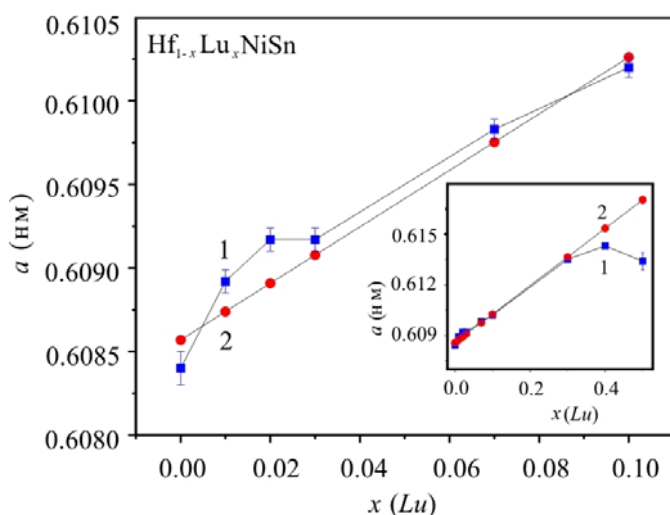


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$: 1 – експеримент; 2 – розрахунок.

Виходячи з припущення, що легування n - $HfNiSn$ атомами Lu супроводжується упорядкуванням кристалічної структури, а домішкові атоми Lu витісняють з положення $4a$ атоми Hf , було розраховано зміну значень періоду елементарної комірки (рис. 1, крива 2). При розрахунках ми припускали, що вихідна сполука $HfNiSn$ є упорядкованою, тобто усі атоми займають лише власні кристалографічні положення. Саме тому розраховане значення періоду елементарної комірки для вихідної сполуки $HfNiSn$ є більшим від експериментального, оскільки у реальній сполуці, як ми вже говорили, $\sim 1\%$ атомів Hf витіснені атомами меншого розміру Ni . Співставлення розрахованих та експериментальних значень періоду елементарної комірки $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ (рис. 1) наочно демонструє структурні зміни, які ми дослідили з уточненням кристалічної структури методом порошку.

Процес упорядкування кристалічної структури напівпровідника з легуванням атомами Lu , окрім структурних особливостей, вносить суттєвий вклад у перерозподіл електронної густини. Так, якщо у вихідній сполуці $HfNiSn$ існують структурні дефекти донорної природи як результат витіснення до $\sim 1\%$ атомів Hf атомами меншого розміру Ni , то процес легування напівпровідника атомами Lu та упорядкування при цьому його кристалічної структури супроводжується, з одного боку, зменшенням числа структурних дефектів донорної природи, оскільки атоми Ni покидають положення атомів Hf («заліковування» структурних дефектів донорної природи у положенні $4a$). З іншого боку, оскільки атом

Lu ($5d^1 6s^2$) володіє на один $5d$ -електрон менше, ніж атом Hf , то таке легування буде генерувати у кристалі структурні дефекти акцепторної природи.

Таким чином, легування n - $HfNiSn$ атомами рідкісноземельного металу Lu шляхом заміщення атомів Hf супроводжується упорядкуванням кристалічної структури і робить її стійкою до температурних та часових змін, що є необхідною умовою можливого використання матеріалу для виготовлення чутливих елементів термоперетворювачів. Окрім того, таке упорядкування супроводжується одночасним зменшенням числа дефектів донорної природи (атоми Ni у положенні $4a$ атомів Hf) та збільшенням числа структурних дефектів акцепторної природи (атоми Lu у положенні $4a$ атомів Hf), що повинно призвести до зміни ступеня компенсації напівпровідника та типу основних носіїв струму як результат зміни співвідношення числа дефектів донорної та акцепторної природи.

Дослідження електронної структури $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ε_F , ширини забороненої зони ε_g та кінетичних характеристик n - $HfNiSn$, легованого атомами Lu , проведено розрахунок густини електронних станів (DOS) $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, $0 \leq x \leq 0.10$ (рис. 2а). Беручи до уваги результати структурних досліджень, що уведення у сполуку $HfNiSn$ атомів Lu упорядковує її кристалічну структуру, розрахунок DOS проведено для випадку упорядкованого варіанту структури.

Як зазначено вище, уведення атомів Lu у структуру сполуки $HfNiSn$ супроводжується генеруванням акцепторів. У такому разі, легування напівпровідника n - $HfNiSn$ електронного типу провідності найменшими концентраціями акцепторної домішки очікувано буде супроводжуватися збільшенням ступеню компенсації напівпровідника [6].

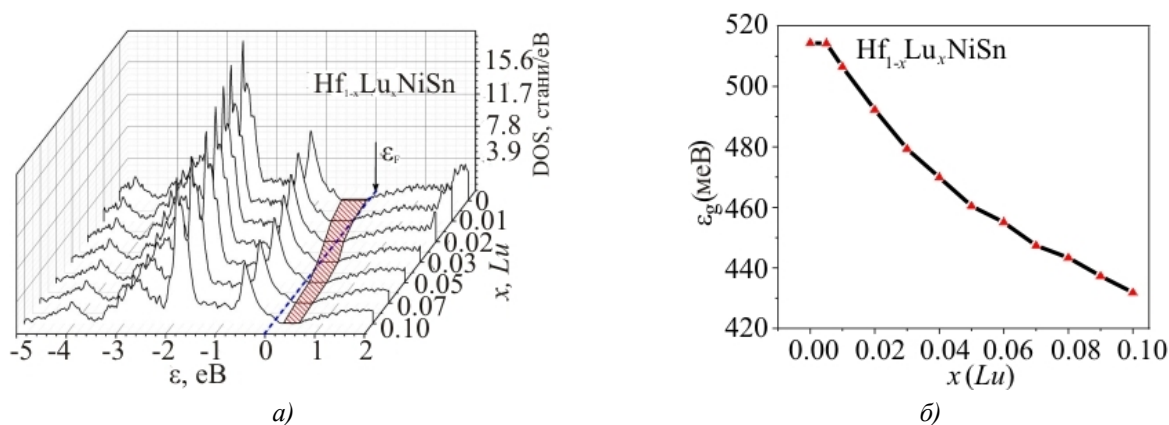


Рис. 2. Розрахунок густини електронних станів DOS (а) та зміни значень ширини забороненої зони ε_g (б) $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$.

Як можемо бачити з рис. 2а, з уведенням в n - $HfNiSn$ найменш досяжних в експерименті концентрацій акцепторної домішки Lu рівень Фермі ε_F починає дрейфувати від зони провідності, на відстані ~ 81.3 меВ від якої він розташовувався [9], до середини забороненої зони ε_g (заштрихована ділянка на рис. 2а), а далі і до валентної зони, яку перетне за певних концентрацій Lu . З перетином рівнем Фермі ε_F середини забороненої зони і подальшим рухом у напрямі валентної зони зміниться тип провідності напівпровідника, а основними носіями струму стають дірки. У такому разі подальше легування напівпровідника тепер діркового типу провідності акцепторами повинно супроводжуватися зменшенням ступеню компенсації.

Окрім дрейфу, викликаного зміною ступеня компенсації напівпровідника, також наявне і зменшення значень ширини забороненої зони ε_g (рис. 2б) від значень $\varepsilon_g(x=0) = 514.3$ меВ і $\varepsilon_g(x=0.05) = 460.4$ меВ до $\varepsilon_g(x=0.10) = 413.8$ меВ. Прогнозована поведінка рівня Фермі ε_F супроводжується цікавими процесами зміни значень густини станів на рівні Фермі (рис. 3а, крива 2). Так, легування напівпровідника електронного типу провідності $n-HfNiSn$ акцепторними домішками Lu очікувано приводить до зменшення густини станів на рівні Фермі, а мінімум залежності $g(\varepsilon_F)$ відповідає перетину рівнем Фермі середини забороненої зони напівпровідника. З концентраціями домішки Lu , коли рівень Фермі перетне середину забороненої зони і буде наближатися до валентної зони, густина станів на рівні Фермі почне прогнозовано наростати.

Наведені результати розрахунків зміни розподілу електронної густини і зокрема густини станів на рівні Фермі, узгоджуються з результатами експериментальних вимірювань магнітної сприйнятливості χ $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ (рис. 3а, крива 1). Дослідження показали, що напівпровідники $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, $x > 0,01$, є парамагнетиками Паулі, в якого магнітна сприйнятливість визначається виключно електронним газом і є пропорційною густині станів на рівні Фермі. Як можна бачити з рис. 3а, крива 1, залежність $\chi(x)$ має плато на ділянці концентрацій $x = 0,02 \div 0,03$, яке ми пов'язуємо, як показують розрахунки, саме зі зміною густини станів на рівні $g(\varepsilon_F)$. У даному контексті необхідно зазначити, що базовий напівпровідник $n-HfNiSn$ не є парамагнетиком Паулі, а слабким діамагнетиком, про що свідчать від'ємні значення магнітної сприйнятливості: $\chi(x=0) = -0.082$ см³/г [11]. Тому, нібито ріст залежності $\chi(x)$ на ділянці концентрацій $x = 0 \div 0,02$ ми не можемо приписувати збільшенню густини станів на рівні Фермі.

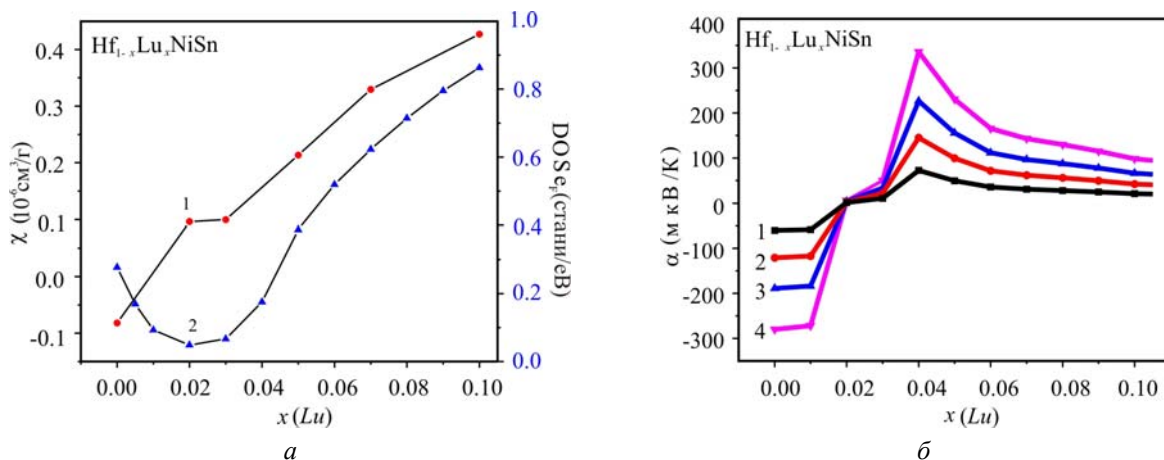


Рис. 3. Зміна значень магнітної сприйнятливості χ (крива 1) і густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ (крива 2) (а) та коефіцієнта термоЕРС α (розрахунок) (б) $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ за температур: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К

Розрахувавши електронну структуру термоелектричних матеріалів $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, отримали механізм прогнозування кінетичних характеристик напівпровідника, зокрема коефіцієнта термоЕРС, питомого електроопору тощо. Для розрахунку коефіцієнта термоЕРС α використано співвідношення [12]

$$\alpha = \frac{2\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left(\frac{d}{d\varepsilon} \ln g(\varepsilon_F) \right),$$

де $g(\varepsilon_F)$ – густина станів на рівні Фермі.

На рис. 3б як приклад, показана зміна значень коефіцієнта термоЕРС α_x $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ за різних температур. Змінюючи концентрацію атомів Lu , можемо цілеспрямовано отримати у термоелектричному

матеріалі високі як додатні, так і від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС та провідності, що слугує однією із умов отримання високих значень термоелектричної добротності.

Таким чином, результати розрахунку густини електронних станів $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, виконані на основі результатів структурних досліджень, підтверджують прогнозовану акцепторну природу структурних дефектів, генерованих у кристалі в разі заміщення атомів Hf на Lu . Наведені нижче результати експериментальних досліджень покажуть відповідність результатів розрахунків реальним процесам у термоелектричному матеріалі.

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

Температурні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ для зразків $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, $0 \leq x \leq 0.10$, наведено на рис. 4. Залежності $\ln \rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ є типовими для легованих та компенсованих напівпровідників з високо- та низькотемпературними активаційними ділянками, що вказує на наявність у них кількох активаційних механізмів провідності. Із активаційних ділянок залежностей $\ln \rho(1/T)$ обчислено значення енергій активації з рівня Фермі ϵ_F на рівень протікання зони провідності (валентної зони) ϵ_1^p та стрибки електронів ϵ_3^p по станах з енергіями, близькими до рівня Фермі ϵ_F , а з активаційних ділянок залежностей $\alpha(1/T)$ – значення енергій активації ϵ_1^a та ϵ_3^a , що дають, відповідно, значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації СЛСКН [13].

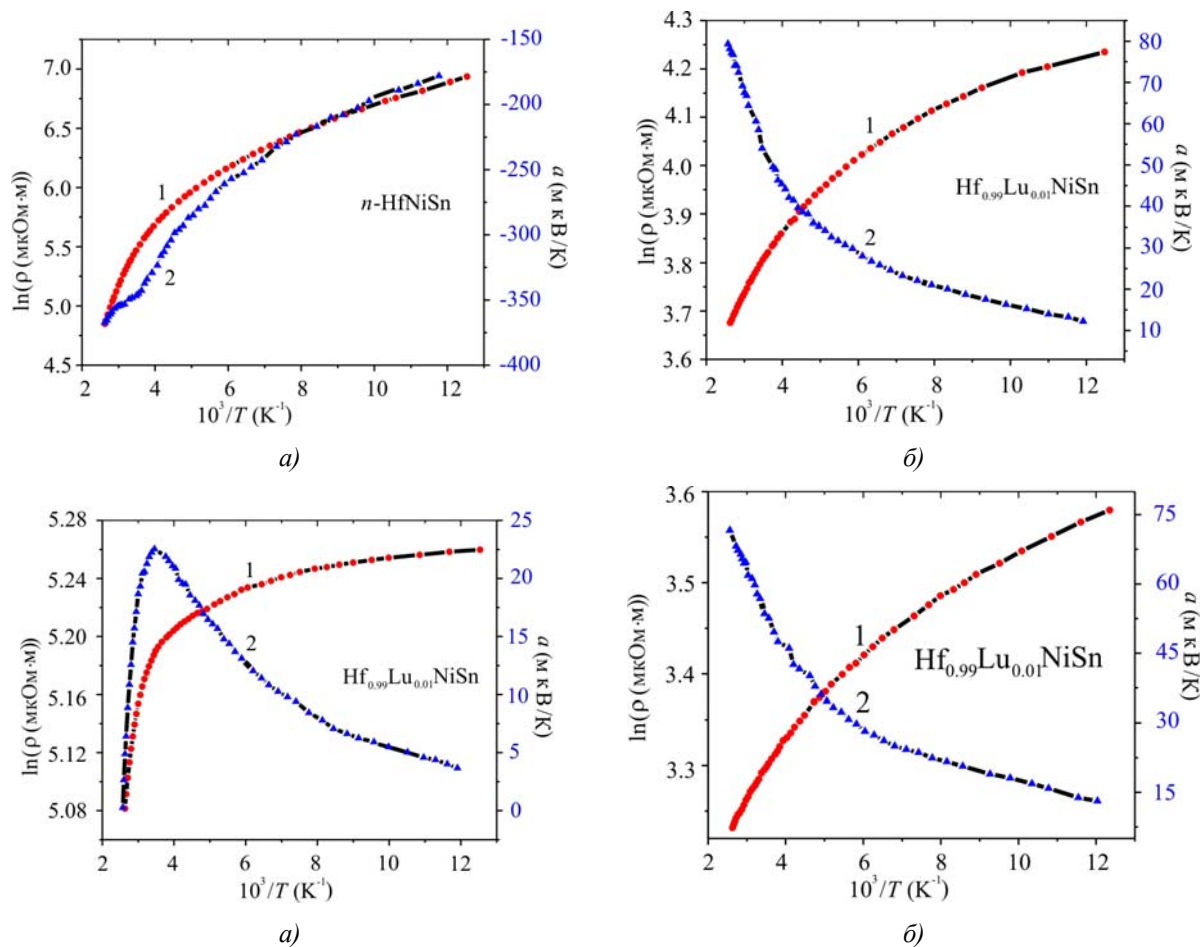


Рис. 4. Температурні залежності питомого опору ρ (1) та коефіцієнта термоЕРС α (2) $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$

Як показано на рис. 4 та 5б, коефіцієнт термоЕРС $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, $x = 0$ має від'ємні значення, а електрони є головними носіями струму. Це – відомий та очікуваний результат, пов'язаний з донорною природою структурних дефектів напівпровідника $n-HfNiSn$ [1].

Уведення у сполуку $HfNiSn$ найменшої концентрації атомів Lu призводить до зміну типу провідності напівпровідника $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$: за $x \geq 0.01$ значення коефіцієнта термоЕРС стають додатними в усьому діапазоні температур, вказуючи, що рівень Фермі знаходиться тепер ближче до валентної зони, ніж до зони провідності (рис. 4 та 5 б). Така поведінка рівня Фермі була передбачена розрахунками електронної структури напівпровідника і є наслідком появи у кристалі структурних дефектів акцепторної природи з уведенням атомів Lu .

Те, що атоми Lu , введені у сполуку $HfNiSn$, призводять до генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної природи, показують залежності зміни значень питомого електроопору в усьому температурному та концентраційному діапазонах (рис. 5а). Так, введення найменшої в експерименті концентрації атомів Lu супроводжується стрімким зменшенням значень питомого електроопору, наприклад, за 80 К, від значень $\rho(x=0)=1029.1$ мкОм·м до $\rho(x=0.01)=192.4$ мкОм·м та $\rho(x=0.10)=35.9$ мкОм·м. Річ у тім, що концентрація акцепторів, які генеруються у кристалі з уведенням найменшої концентрації Lu ($x = 0.01$) є занадто великою і ми перестрибуємо проміжок концентрацій, за яких рівень Фермі рухався би від краю зони провідності до середини забороненої зони, що супроводжувалося би зростанням значень електроопору через зменшення густини станів на рівні Фермі у напівпровіднику електронного типу провідності при його легування акцепторами.

Привертаємо увагу до факту появи максимуму на залежності $\rho(x)$ за температури $T = 380$ К (рис. 5а). Подібну картину зсуву максимуму $\rho(x)$ в область більших концентрацій домішок спостерігали у [11, 14], легуючи $n-HfNiSn$ акцепторними домішками Rh та Co . Цей ефект пояснювався генеруванням у кристалі одночасно з дефектами акцепторної природи також структурних дефектів донорної природи, іонізація яких відбувається за вищих температур.

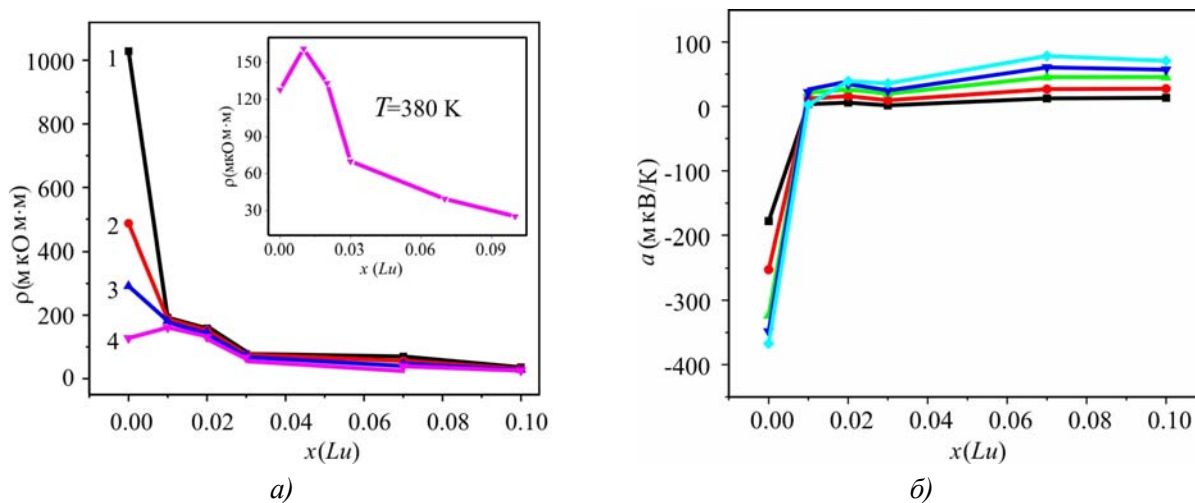


Рис. 5. Зміна значень питомого опору $\rho(x)$ (а) та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ (б) $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ за температури: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К

Доказом того, що рівень Фермі перетнув середину забороненої зони і рухається саме у напрямку валентної зони за легування $n-HfNiSn$ атомами Lu , є поведінка залежності коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ (рис. 5б). Значення коефіцієнта термоЕРС, наприклад, при 80 К змінюються від значень $\alpha(x=0) = -178.1$ мкВК⁻¹ до $\alpha(x=0.01) = 3.7$ мкВК⁻¹ та $\alpha(x=0.10) = 13.2$ мкВК⁻¹, що свідчить про зміну типу основних носіїв струму в $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ – від електронів за $x = 0$ до дірок за $x \geq 0.01$.

Привертаємо також увагу на поведінку залежності тепер коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ за $T = 380$ К. Значення коефіцієнта термоЕРС за температури $T = 380$ К змінювалося зі зміною концентрації домішкових атомів Lu таким чином: від $\alpha(x=0) = -367.2$ мкВ·К⁻¹ до $\alpha(x=0.01) = 0.2$ мкВ·К⁻¹ та $\alpha(x=0.02) = 39.4$ мкВ·К⁻¹. Можемо бачити, що з концентрацією $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, $x = 0.01$ та температурою $T = 380$ К концентрації іонізованих акцепторів та донорів практично зрівнялися, про що свідчить близьке до нульового значення коефіцієнта термоЕРС. Цей результат повністю узгоджується з характером поведінки $\rho(x)$ за температури $T = 380$ К саме у області концентрацій акцепторів $x = 0.01$. А це, у свою чергу, також вказує на факт появи у кристалі донорів за поки ще невідомим механізмом, в разі легування його акцепторною домішкою.

Таким чином, два експериментальні результати – зміна значень питомого електроопору $\rho(x)$ та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ вказують на наявність у кристалі складного механізму генерування структурних дефектів як акцепторної, так і донорної природи.

У даному контексті цікаво прослідкувати за характером зміни енергетичних характеристик $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, отриманих з експериментальних досліджень (рис. 6), з яких також можна зробити висновок, що введення домішкових атомів Lu у структуру сполуки $HfNiSn$ супроводжується генеруванням структурних дефектів як акцепторної, так і донорної природи. Так, з рис. 6а видно, що легування напівпровідника призводить до зменшення значень енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$. Важливо пояснити, що значення енергії $\varepsilon_1^p(x)$ для нелегованого напівпровідника $n-HfNiSn$ відображає енергетичну щільність між положенням рівня Фермі ε_F та краєм зони провідності. У той же час значення енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ для найменшої концентрації атомів Lu і усіх подальших відображають енергетичну щільність між положенням рівня Фермі та краєм валентної зони. Те, що значення енергії активації $\varepsilon_1^p(x=0)$ вкладається у залежність $\varepsilon_1^p(x)$, є цілком випадковим.

Із характеру поведінки $\varepsilon_1^p(x)$ впливає наступна цікава особливість. Можемо бачити, що починаючи з концентрації домішки Lu $x = 0.01$ і до $x = 0.10$, швидкість руху рівня Фермі ε_F до краю валентної зони щоразу зменшується і є такою: на ділянці концентрацій $x = 0.01 \div 0.02$ швидкість руху становить $\Delta \varepsilon_F / \Delta x = 8$ меВ/%, на ділянці $x = 0.02 \div 0.03$ – $\Delta \varepsilon_F / \Delta x = 1.2$, на ділянці $x = 0.03 \div 0.07$ – $\Delta \varepsilon_F / \Delta x = 0.4$ і на ділянці $x = 0.07 \div 0.10$ – $\Delta \varepsilon_F / \Delta x = 0.3$. У зв'язку з наведеними значеннями швидкості дрейфу рівня Фермі ε_F на різних концентраційних ділянках домішкових атомів Lu , виникає цілком логічне запитання. Оскільки ми збільшуємо концентрацію акцепторних домішок Lu за лінійним законом, які за таким же законом генерують у кристалі структурні дефекти акцепторної природи, то чому рівень Фермі не рухається до краю валентної зони за таким же законом? Що слугує стримуючим фактором такого руху, а залежність нагадує експоненту?

Відповідаючи на запитання, логічно припустити, що у кристалі, окрім акцепторів, генеруються також і донори, швидкість генерування яких наростає при збільшенні концентрації уведених у кристал атомів Lu . Даний висновок переключається з таким, зробленим із характеру поведінки залежності електроопору та коефіцієнта термоЕРС.

З іншого боку, одночасне генерування у кристалі з різною швидкістю структурних дефектів донорної та акцепторної природи буде супроводжуватися зміною ступеня компенсації напівпровідника, а також зміною амплітуди модуляції зон неперервних енергій СІСКН за законом, який відображає співвідношення у кристалі іонізованих акцепторів та донорів. На рис. 6а показано зміну значень енергії активації $\varepsilon_1^a(x)$, яка пропорційна амплітуді модуляції зон неперервних енергій $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$. Можемо

бачити, що у випадку нелегованого напівпровідника $n-HfNiSn$ амплітуда модуляції становить $\varepsilon_1^\alpha(x=0) = 50.9$ меВ. Уведення у напівпровідник електронного типу провідності найменшої в експерименті концентрації домішки Lu , що відповідає складу $x = 0.01$, супроводжується збільшенням ступеня компенсації напівпровідника, на що вказує значення амплітуда модуляції $\varepsilon_1^\alpha(x=0.01) = 53.4$ меВ. Окрім того, за концентрації $x = 0.01$ змінюється тип провідності напівпровідника – дірки стають основними носіями струму.

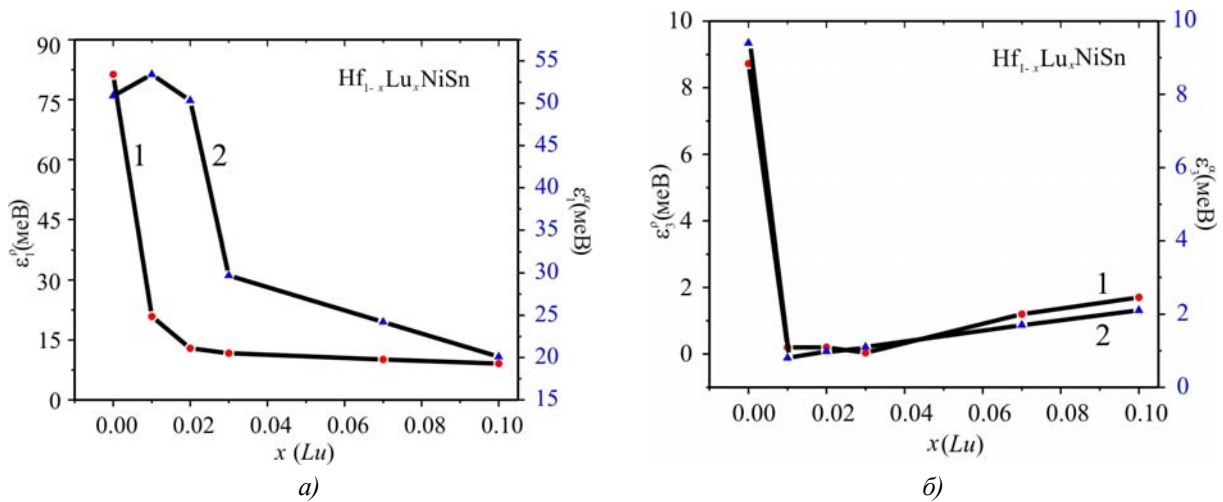


Рис. 6. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^\beta(x)$ (1) і $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (2) (а) та $\varepsilon_2^\beta(x)$ (1) і $\varepsilon_2^\alpha(x)$ (2) (б) $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$.

Додавання у напівпровідник тепер діркового типу провідності $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, $x = 0.01$, акцепторної домішки Lu природно зменшує ступінь компенсації, тобто різниця у числі іонізованих акцепторів та донорів збільшиться. Такий ефект знаходить своє відображення зменшенням значень амплітуди модуляції $\varepsilon_1^\alpha(x=0.02) = 50.3$ меВ, а на залежності $\varepsilon_1^\alpha(x)$ виникає максимум. Зрозуміло, що подальше легування напівпровідника діркового типу провідності акцепторною домішкою буде лише зменшувати ступінь компенсації, а значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій також будуть зменшуватися (рис. 6а). Оскільки ми монотонно збільшуємо концентрацію акцепторів у напівпровіднику, де дірки є основними носіями струму, то цілком логічним було очікувати такого ж зменшення значень амплітуди модуляції зон неперервних енергій $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$. Однак, як видно з рис. 6а, зміна значень залежності $\varepsilon_1^\alpha(x)$ для випадків $x > 0.01$ не змінюється за лінійним законом, а нагадує такий, як і у випадку $\varepsilon_1^\beta(x)$, вказуючи на одночасне генерування поряд з акцепторами також донорів за невідомим механізмом.

Характери зміни значень енергій активації стрибкової провідності $\varepsilon_2^\beta(x)$ та енергій активації $\varepsilon_2^\alpha(x)$ $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ (рис. 6б) також вказують на генерування у кристалі дефектів донорної природи за невідомим механізмом. І справді, монотонне збільшення числа дефектів акцепторної природи у напівпровіднику діркового типу провідності повинно було призвести до зменшення значень енергій активації стрибкової провідності $\varepsilon_2^\beta(x)$, оскільки мав би зменшитися радіус локалізації електрона. Однак в експерименті, починаючи з концентрації $x \geq 0.03$, ми спостерігаємо збільшення значень енергій активації стрибкової провідності від значень $\varepsilon_2^\beta(x=0.03) = 0.04$ меВ до $\varepsilon_2^\beta(x=0.07) = 1.2$ меВ та $\varepsilon_2^\beta(x=0.10) = 1.7$ меВ. Така поведінка енергій активації стрибкової провідності $\varepsilon_2^\beta(x)$ є можливою лише за умови появи донорів, що збільшує радіус локалізації електрона [4].

Збільшення значень амплітуди модуляції дрібномасштабної флуктуації від значень $\varepsilon_2^\alpha(x=0.01) = 0.8$ меВ до $\varepsilon_2^\alpha(x=0.07) = 1.7$ меВ та $\varepsilon_2^\alpha(x=0.10) = 2.1$ меВ так само є можливою лише за умови генерування, поряд з акцепторами, донорів, що буде змінювати ступінь компенсації напівпровідника. Можна прогнозувати, що за деякого числа акцепторів швидкість генерування донорів буде такою ж, як і акцепторів і навіть більшою, що знову змінить ступінь компенсації напівпровідника.

Таким чином, результати кінетичних досліджень $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ дозволяють говорити про складний механізм одночасного генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи в разі уведення атомів рідкісноземельного металу Lu у структуру сполуки $HfNiSn$ шляхом заміщення атомів Hf . Нижче буде запропоновано такий механізм.

Уточнення кристалічної та електронної структур $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$

У [1] було запропоновано методику отримання інформації про структуру кристала, яка недоступна за використання рентгенівських методів дослідження. Суть методики полягає у тому, що шукається таке просторове розташування атомів у вузлах кристалічної ґратки напівпровідника, за якого отримується адекватність результатів розрахунку розподілу електронної структури з результатами, отриманими з експериментальних досліджень, зокрема зміни положення рівня Фермі.

Використовуючи прив'язку до числових значень енергії активації ε_1^p з рівня Фермі на рівень протікання валентної зони $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, шукали ступінь компенсації, яка забезпечить експериментально встановлену швидкість руху рівня Фермі, показану на рис. 7а, крива 1. Розрахунки DOS проведені для різних варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки, так і ступеня зайнятості кристалографічного положення $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ власними або чужими атомами. Виявилося, що найбільш прийнятним є варіант розташування атомів, який передбачає появу вакансій у положенні атомів Sn (4b). У цьому випадку формула сполуки зміниться: $Hf_{1-x}Lu_xNiSn_{1-y}$, а кристалічна структура залишиться упорядкованою. Динаміка зміни концентрації вакансій у кристалографічному положенні 4b атомів Sn у $Hf_{1-x}Lu_xNiSn_{1-y}$ зображена на рис. 7б. Розрахована на цій основі швидкість руху рівня Фермі у напрямі валентної зони показана на рис. 7а, крива 1, яка у межах похибки обчислень співпадає з результатами руху рівня Фермі (рис. 7а, крива 2), отриманими з температурних залежностей питомого електроопору (рис. 4).

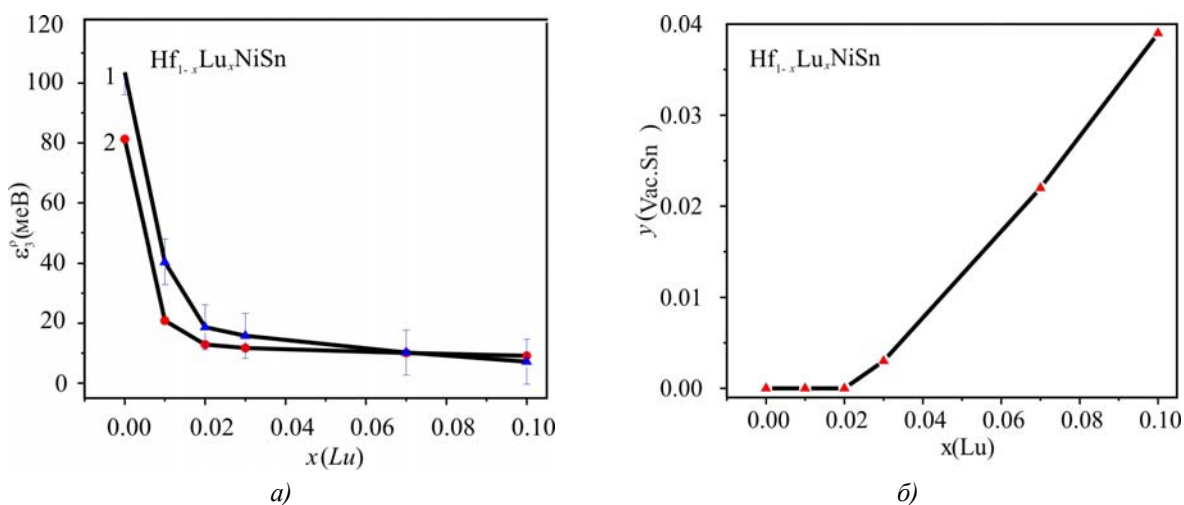


Рис. 7. Динаміка зміни концентрації вакансій у кристалографічній позиції Sn (а) та розрахована (1) і експериментально отримана (2) залежність енергії активації ε_1^p (б) в $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$.

Висновки

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

Робота виконана в рамках гранту Національної академії наук, № 106U000594.

Література

1. Ромака В.А. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування / В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник // Львів, вид.-во Львівської політехніки, 2011, 488 с.
2. Tritt T.M., Sabramanian M.A. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View // MRS Bulletin, 2006 – Vol. 31, № 3. – P. 188-198.
3. Nolas G.S., Poon J., Kanatzidis M. Recent Developments in Bulk Thermoelectric Materials // MRS Bulletin, 2006 – Vol. 31, № 3, – P. 199-205.
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. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7, 2001 – Vol. 378-381. – P. 118–123.
7. 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, 1995 – Vol. 52, – P. 188-209.
8. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. Calculated electronic properties of metals // NY, Pergamon Press, 1978, 348 с.
9. 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.
10. Romaka V. A., Fruchart D., Hlil E. K., Gladyshevskii R. E., Gignoux D., Romaka V. V., Kuzhel B. S., and Krayovskii R. V. Features of an Intermetallic $n-ZrNiSn$ Semiconductor Heavily Doped with Atoms of Rare-Earth Metals // Semiconductors, 2010 – V. 44, № 3, – P. 293-302.
11. Romaka V. A., Rogl P., Stadnyk Yu. V., Romaka V. V., Hlil E. K., Krayovskii V. Ya., and Goryn A. M. Features of Conduction Mechanisms in $n-HfNiSn$ Semiconductor Heavily Doped with a Rh Acceptor Impurity // Semiconductors, 2013 – Vol. 47, № 9, – P. 1145–1152.
12. Мотт Н Электронные процессы в некристаллических веществах. / Н Мотт, Т. Дэвис. // М.: Мир 1982. – С.368.
13. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka V.V., Fruchart D., Gorelenko Yu.K., Chekurin V.F., Horyn A.M. Features of Electrical Conductivity in the $n-ZrNiSn$ Intermetallic Semiconductor Heavily Doped with the In Acceptor Impurity // Semiconductors, 2007 – Vol. 41, № 9, – P.1041-1047.
14. Romaka V. A., Rogl P., Stadnyk Yu. V., Romaka V. V., Hlil E. K., Krayovskii V. Ya., and Horyn A. M. Features of the Conduction Mechanisms of the $n-HfNiSn$ Semiconductor Heavily Doped with the Co Acceptor Impurity // Semiconductors, 2012 – V. 46, N 9, – P. 1106–1113.

Надійшла до редакції 06.03.2014