

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

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

²Національний університет “Львівська політехніка”, вул. С. Бандери, 12, Львів,
79013, Україна;

³Віденський університет, вул. Верингерштрассе, 42, Відень, А-1090, Австрія;

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

⁵Інститут низьких температур і структурних досліджень ім. В. Тшебетовського
Польської Академії наук, вул. Окольна, 2, Вроцлав, 50-422, Польща;

⁶ПАТ НВО “Термоприлад”, вул. Наукова, 3, Львів, 79060, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ, ЕНЕРГЕТИЧНИХ ТА КІНЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $Hf_{1-x}Y_xNiSn$

Досліджено кристалічну та електронну структури, температурні і концентраційні залежності питомого опору, коефіцієнта термо-ерс та магнітної сприйнятливості термоелектричного матеріалу $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ у діапазоні: $T = 80 \div 400$ К, $x = 0.01 \div 0.30$. Виявлено механізми генерування структурних дефектів акцепторної природи, які змінюють ступінь компенсації матеріалу і визначають механізми провідності.

Ключові слова: електронна структура, електроопір, коефіцієнт термоЕРС.

The crystal and electronic structures, temperature and concentration dependencies of resistivity, the Seebeck coefficient and magnetic susceptibility of the $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ thermoelectric material were studied in the ranges $T = 80 \div 400$ K, $x = 0.01 \div 0.30$. The mechanism of simultaneous generation of defects of acceptor nature was established. They change the compensation ratio of material and determine the mechanism of conduction.

Keywords: electronic structure, resistivity, Seebeck coefficient.

Вступ

У процесі оптимізації характеристик термоелектричного матеріалу $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, отриманого шляхом легування інтерметалічного напівпровідника $n-HfNiSn$ атомами рідкісноземельного металу Lu [1], що зумовлює високу ефективність перетворення теплової енергії в електричну [2], було виявлено невідтворюваність характеристик матеріалу за високих температур ($T \leq 1000$ К). Було встановлено, що у кристалі в процесі легування прогнозовано генеруються структурні дефекти акцепторної природи при заміщенні атомів Hf ($5d^26s^2$) атомами Lu ($5d^16s^2$) (атом Lu володіє на один $5d$ -електрон менше, ніж Hf), а також неконтрольовано генеруються вакансії у позиції атомів Sn ($4b$). Саме неконтрольоване генерування структурних дефектів (вакансій) Sn окрім того, що перозподіляє електронну густину, є причиною невідтворюваності характеристик $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, оскільки за температур $T \leq 1000$ К

вакансії є остовами локалізації неконтрольованих дефектів. Припускалося, що однією з причин генерування вакансій є деформація елементарної комірки $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, спричинена різницею атомних радіусів Hf ($r_{Hf} = 0.158$ нм) та Lu ($r_{Lu} = 0.173$ нм).

З іншого боку, при дослідженні термоелектричного матеріалу $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ [3], отриманого шляхом легування атомами Y інтерметалічного напівпровідника $n-ZrNiSn$, характеристики якого є близькими до $n-HfNiSn$, не виявлено механізму неконтрольованого генерування вакансій у позиції атомів Sn (4b). І це при тому, що різниця атомних радіусів Zr ($r_{Zr} = 0.1602$ нм) та Y ($r_Y = 0.180$ нм) є більшою, ніж у випадку атомів Hf та Lu , що спричиняє ще більшу деформацію кристалічної структури $Zr_{1-x}Y_xNiSn$. А це означає, що не деформація кристалічної структури $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ є причиною генерування вакансій. Дане питання вимагає додаткових досліджень.

Виходячи з результатів [3], виникла ідея отримати термоелектричний матеріал зі стабільними та відтворюваними характеристиками шляхом легування інтерметалічного напівпровідника $n-HfNiSn$ атомами Y . Тобто, як і у випадку $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ [3], можна очікувати, що у кристалі $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ також будуть генеруватися лише структурні дефекти акцепторної природи при заміщенні атомів Hf атомами Y ($4d^15s^2$) (атом Y володіє на один $5d$ -електрон менше, ніж атом Hf). Метою роботи є вивчення механізмів провідності $n-HfNiSn$, легованого Y , що зробить можливим прогнозувати поведінку кінетичних характеристик $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ і дослідити умови отримання термостійкого матеріалу з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [1, 4].

Методики досліджень

Досліджувалася кристалічна структура, розподіл густини електронних станів (DOS), магнітні, електрокінетичні та енергетичні характеристики $Hf_{1-x}Y_xNiSn$. Зразки синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Методом рентгеноструктурного аналізу (метод порошку) отримані масиви даних (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $CuK\alpha_1$), а за допомогою програми Fullprof [5] розраховано структурні характеристики. Хімічний та фазовий склад зразків контролювалися за допомогою мікрозондового аналізатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Розрахунки електронної структури здійснювалися методами Корінгі-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [6] з використанням обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [7]. Точність розрахунку положення рівня Фермі ϵ_F становить ± 8 меВ. Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого електроопору (ρ), коефіцієнта термоЕРС (α) у відношенні до міді та магнітної сприйнятливості (χ) (метод Фарадея) зразків $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ у діапазонах: $T = 80 \div 400$ К, $N_D^Y \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.01$) $\div 5.7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.30$) і напруженості магнітного поля $H \leq 10$ кЕ.

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

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ показав їх відповідність вихідним складам шихти, що є одним з експериментальних доказів прогнозованого заміщення атомів Hf на Y . У свою чергу, рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що усі зразки $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ включно до складу $x = 0.30$ не містять слідів інших фаз. Як і очікувалося, заміщення атомів меншого розміру Hf більшими атомами Y призводить

до збільшення значень періоду елементарної $a(x)$ комірки $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ (рис. 1). Той факт, що значення $a(x)$ в інтервалі концентрацій $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x = 0 \div 0.30$ практично співпадають з розрахованими вказує на реалізацію твердого розчину заміщення. Відхилення значень періоду елементарної $a(x)$ від лінійної залежності за $x > 0.30$ фіксує межу існування твердого розчину $Hf_{1-x}Y_xNiSn$. Зразки $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ за $x > 0.30$ двофазні.

Дослідження також підтвердили результат [8] стосовно неупорядкованості кристалічної структури базового напівпровідника $n-HfNiSn$, суть якої полягає у частковому, до $\sim 1\%$, зайнятті атомами Ni ($3d^84s^2$) кристалографічної позиції $4a$ атомів Hf (атом Ni володіє більшими числом d -електронів, ніж атом Hf), що власне і породжує структурні дефекти донорної природи («априорне» легування донорами [4]), а електрони є основними носіями електрики.

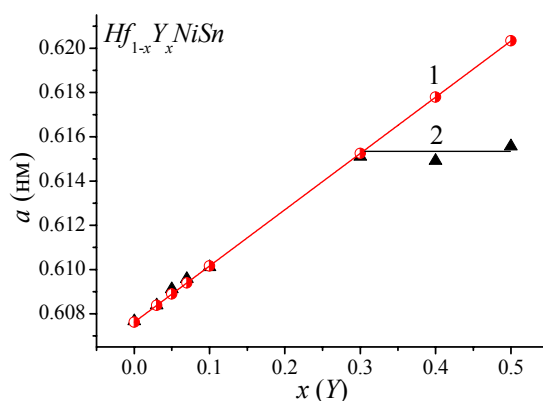


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Hf_{1-x}Y_xNiSn$:
1 – розрахунок; 2 – експеримент.

Уточнення кристалічної структури $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ 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 відбиттів ($R_{Br} = 2.8\%$) отримано для моделі, в якій зайнятість позиції атомів $Hf(Y)$ становить 100% для $x \geq 0.01$. Іншими словами, введені у структуру атоми Y упорядковують кристалічну структуру $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ («заліковують» структурні дефекти) шляхом витіснення атомів Ni з позиції атомів $Hf(4a)$. У свою чергу, упорядкування кристалічної структури $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ робить її стійкою до температурних та часових змін, що створює передумови для отримання матеріалу зі стабільними та відтворюваними характеристиками.

Процес упорядкування кристалічної структури $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, окрім структурних особливостей, вносить суттєвий вклад у перерозподіл густини електронних станів. Так, якщо у вихідній сполуці $HfNiSn$ існують структурні дефекти донорної природи як результат витіснення до $\sim 1\%$ атомів Hf атомами Ni [8], то процес легування напівпровідника атомами Y та упорядкування кристалічної структури супроводжується, з одного боку, зменшенням числа донорів, оскільки атоми Ni покидають позицію атомів Hf . З іншого боку, оскільки атом Y володіє на один $5d$ -електрон менше, ніж атом Hf , то у кристалі генеруються структурні дефекти акцепторної природи.

Таким чином, у $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ на ділянці концентрацій $x = 0 \div 0.01$ одночасно відбувається зменшення числа донорів (атоми Ni покидають позицію $4a$ атомів Hf) та збільшенням числа акцепторів (атоми Y займають позицію атомів Hf). У такому разі легування напівпровідника $n-HfNiSn$ електронного типу провідності найменшими концентраціями акцепторної домішки очікувано буде супроводжуватися збільшенням ступеня компенсації напівпровідника (співвідношення числа донорів та акцепторів) [4]. За концентрацій $x > 0.01$, коли атоми Ni

покинуть позиції $4a$ атомів Hf , у кристалі наростає концентрація акцепторів, зміниться тип основних носіїв струму і ступінь компенсації буде зменшуватися.

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

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ε_F , ширини забороненої зони ε_g та кінетичних характеристик $n-HfNiSn$, легованого атомами Y , зроблено розрахунок густини електронних станів (DOS) $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $0 \leq x \leq 0.10$ (рис. 2а). Беручи до уваги результати структурних досліджень, що уведення у сполуку $HfNiSn$ атомів Y упорядковує її кристалічну структуру, розрахунок DOS здійснено для випадку упорядкованого варіанту структури $Hf_{1-x}Y_xNiSn$. Як можемо бачити з рис. 2а, з уведенням в $n-HfNiSn$ найменш досяжних в експерименті концентрацій акцепторної домішки Y рівень Фермі ε_F (пунктирна лінія на рис. 2а) починає дрейфувати від зони провідності ε_C , на відстані ~ 81.3 меВ від якої він розташовувався [8], до середини забороненої зони ε_g (заштрихована ділянка на рис. 2а), а далі і до валентної зони ε_V , яку перетне при певних концентраціях Y .

З перетином рівнем Фермі ε_F середини забороненої зони ($x \approx 0.025$) і подальшому русі у напрямі валентної зони зміниться тип провідності напівпровідника, а основними носіями струму стають дірки. Зазначимо, що, окрім дрейфу рівня Фермі ε_F , викликаного зміною ступеня компенсації напівпровідника, також наявне і зменшення значень ширини забороненої зони ε_g від значень $\varepsilon_g(x=0) = 514.3$ меВ до $\varepsilon_g(x=0.10) = 426.3$ меВ.

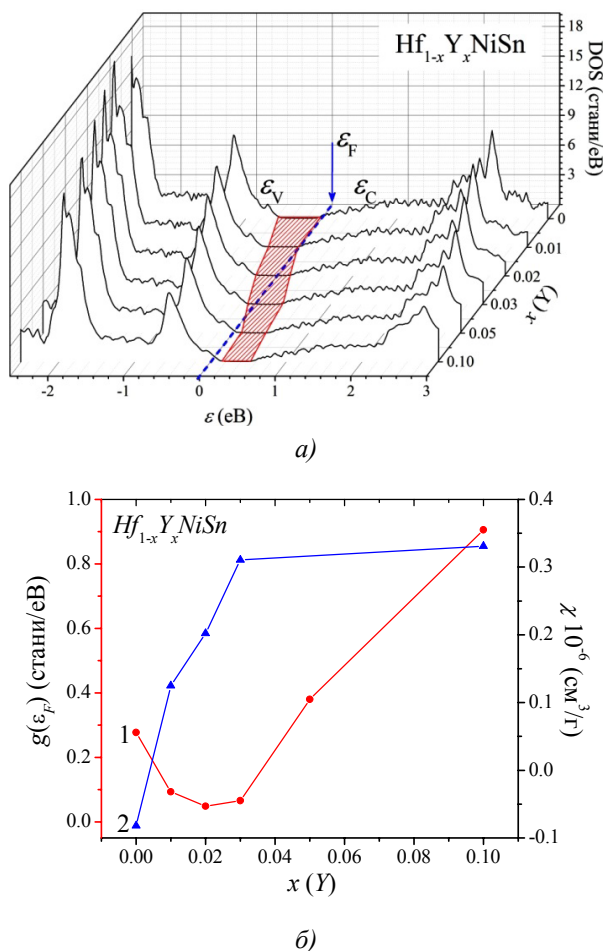


Рис. 2. Розрахунок густини електронних станів DOS (а) та густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ (крива 1) і зміна значень магнітної сприйнятливості χ (крива 2) $Hf_{1-x}Y_xNiSn$.

Прогнозована поведінка рівня Фермі ϵ_F супроводжується цікавою поведінкою густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ (рис. 2б). Так, легування *n-HfNiSn* акцепторною домішкою *Y* очікувано призводить до зменшення густини станів на рівні Фермі, а мінімум залежності $g(\epsilon_F)$ відповідає за ($x \approx 0.025$) перетину рівнем Фермі ϵ_F середини забороненої зони ϵ_g $Hf_{1-x}Y_xNiSn$. За концентрацій *Y*, коли рівень Фермі ϵ_F перетне середину забороненої зони і буде наближатися до валентної зони ϵ_V , густина станів на рівні Фермі почне прогнозовано наростати.

Наведені результати розрахунків зміни густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ узгоджуються з результатами експериментальних вимірювань магнітної сприйнятливості χ $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ (рис. 2б, крива 2). Дослідження показали, що зразки $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x > 0.01$ є парамагнетиками Паулі, в яких магнітна сприйнятливість визначається винятково електронним газом і є пропорційною густині станів на рівні Фермі. Як можна бачити з рис. 2б, залежність $\chi(x)$ за $x > 0.03$ стрімко змінює нахил і виходить на плато, ями пов'язуємо, як показують розрахунки, саме зі зміною густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ за перетину рівнем Фермі валентної зони. Зазначимо, що 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 [4]. Тому ніби то ріст залежності $\chi(x)$ на ділянці концентрацій $x = 0 \div 0.01$ ми не можемо приписувати збільшенню густини станів на рівні Фермі.

Розрахунок електронної структури $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ робить можливим прогнозувати його характеристики, зокрема коефіцієнта термоЕРС, питомого електроопору тощо. Для розрахунку коефіцієнта термоЕРС α як робочої формули використано співвідношення [9]

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

де $g(\epsilon_F)$ – густина станів на рівні Фермі. На рис. 3, як приклад, показано зміну значень коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ за різних температур. Видно, що за різних концентрацій *Y* можна отримати у термоелектричному матеріалі високі додатні і від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС та провідності, що є однією із умов отримання високих значень термоелектричної добротності.

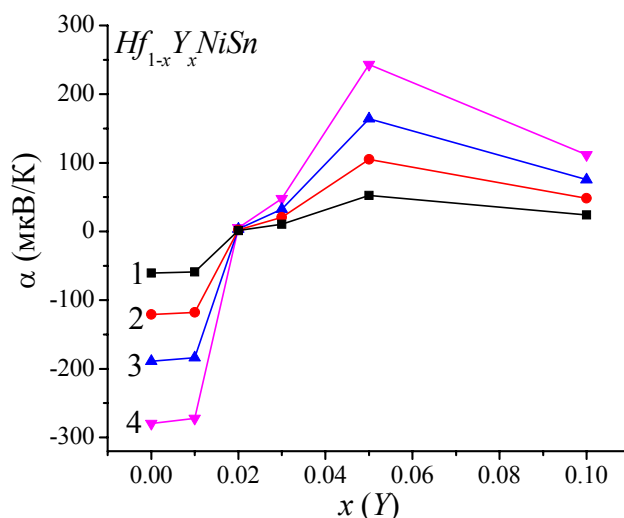


Рис. 3. Розрахунок зміни значень коефіцієнта термоЕРС $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ за температур: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К.

Таким чином, результати розрахунку густини електронних станів $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, виконані на основі результатів структурних досліджень, підтверджують прогнозовану акцепторну природу структурних дефектів. Результати експериментальних досліджень, наведені нижче, покажуть відповідність результатів розрахунків реальним процесам у термоелектричному матеріалі.

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

Температурні залежності питомого опору $\ln\rho(1/T)$ та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ для $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x = 0 \div 0.30$ є типовими для напівпровідників (рис. 4) і змінюються у відповідності до результатів розрахунків розподілу густини електронних станів. Можемо бачити, що у зразках $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x = 0 \div 0.10$ на залежностях $\ln\rho(1/T)$ наявні високотемпературні активаційні ділянки, що вказує на розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні, з якого відбувається активація носіїв струму із зони неперервних енергій. Так, від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС за $x=0$ є зрозумілими і пов'язані з «априорним легуванням» базового напівпровідника n - $HfNiSn$ донорами (позиція атомів Hf до $\sim 1\%$ зайнята атомами Ni) [8].

У свою чергу, від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС для випадку $x = 0.01$ (рис. 4, 5б) засвідчують, що концентрація генерованих дефектів акцепторної природи із заміщенням атомів Hf на атоми Y є меншою, ніж концентрація дефектів донорної природи, викликана неупорядкованістю структури сполуки $HfNiSn$, а значить рівень Фермі ε_F розташований на домішковій донорній зоні і знаходиться ближче до зони провідності.

Для випадків $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x = 0.02 \div 0.10$ додатні значення коефіцієнта термоЕРС вказують, що концентрація дефектів акцепторної природи перевищила таку донорної природи, а рівень Фермі ε_F тепер фіксується на генерованій у кристалі домішковій акцепторній зоні у результаті заміщення атомів Hf на Y . Високотемпературна активаційна ділянка на залежностях $\ln\rho(1/T)$ відображає термічний закид дірок з акцепторної зони у валентну зону, що супроводжується збільшенням числа вільних дірок. Натомість металічний хід залежності $\ln\rho(1/T)$ та додатні значення коефіцієнта для $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x = 0.30$ засвідчують, що рівень Фермі ε_F перетнув стелю валентної зони, як і прогнозувалося розрахунками електронної структури $Hf_{1-x}Y_xNiSn$: відбувся перехід провідності діелектрик-метал [9]. При цьому треба розуміти, що зразок $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x = 0.30$, і надалі залишається напівпровідником, а механізм активаційної провідності у дослідженому діапазоні температур відсутній у силу входження рівня Фермі ε_F у валентну зону.

На перший погляд дещо суперечливою є поведінка залежності $\rho(x)$ на ділянці $x = 0 \div 0.10$ (рис. 5а). Так, уведення у сполуку $HfNiSn$ найменшої в експерименті концентрації атомів Y супроводжується стрімким зменшенням значень питомого електроопору, наприклад, за 160 К, від значень $\rho(x=0) = 487.2$ мкОм·м до $\rho(x=0.01) = 121.1$ мкОм·м.

Річ у тім, що концентрація акцепторів, які генеруються у $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ за уведення найменшої концентрації Y ($x=0.01$) є занадто великою і ми перестрибуємо проміжок концентрацій, за яких рівень Фермі ε_F рухався би від краю зони провідності до середини забороненої зони, що супроводжувалося би ростом значень електроопору через зменшення густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ у напівпровіднику електронного типу провідності при його легуванні акцепторами. Так, за найменшої концентрації акцепторної домішки Y ($x=0.01$) значення коефіцієнта термоЕРС стають додатними. Значення коефіцієнта термоЕРС, наприклад, за 160 К, змінюються від $\alpha(x=0) = -252.5$ мкВК⁻¹ до $\alpha(x=0.01) = 3.4$ мкВК⁻¹, що

вказує на зростання концентрації дірок за наближенням рівня Фермі ϵ_F до валентної зони. Тобто, у $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x = 0.01$, концентрація акцепторів є достатньою, щоб змінити тип провідності напівпровідника.

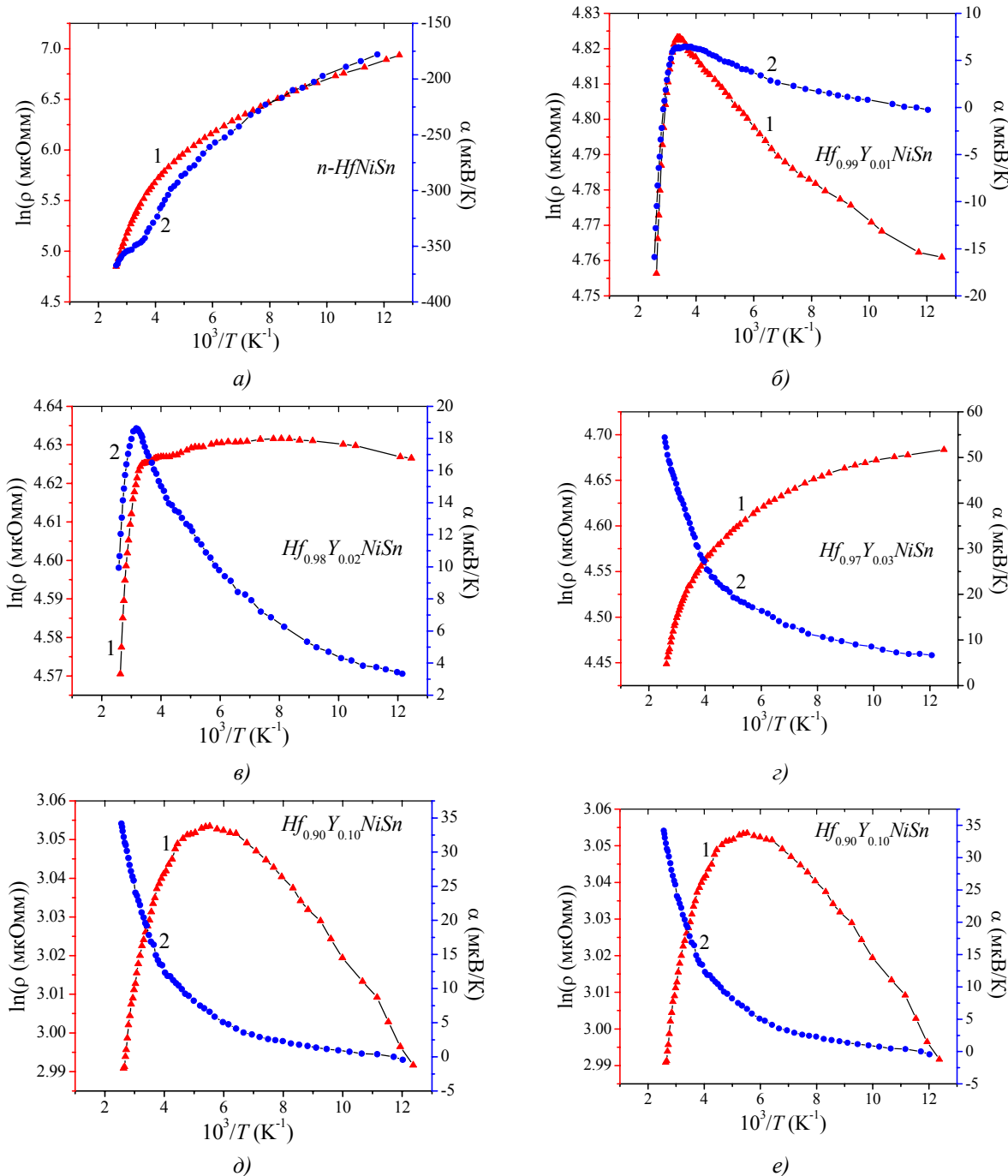


Рис. 4. Температурні залежності питомого електроопору та коефіцієнта термоЕРС $Hf_{1-x}Y_xNiSn$.

У цьому контексті цікаво прослідкувати за характером зміни енергетичних характеристик $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, отриманих з експериментальних досліджень (рис. 6), з яких також можна зробити висновок, що уведення домішкових атомів Y у структуру сполуки $HfNiSn$ супроводжується генеруванням структурних дефектів акцепторної природи. Із активаційних ділянок залежностей $\ln \rho(1/T)$ (рис. 4) обчислено значення енергій активації з рівня Фермі ϵ_F на рівень протікання зони

провідності $\varepsilon_1^p(x)$, а з активаційних ділянок залежностей $\alpha(1/T)$ (рис. 4) – значення енергій активації $\varepsilon_1^a(x)$, що дають значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій [4].

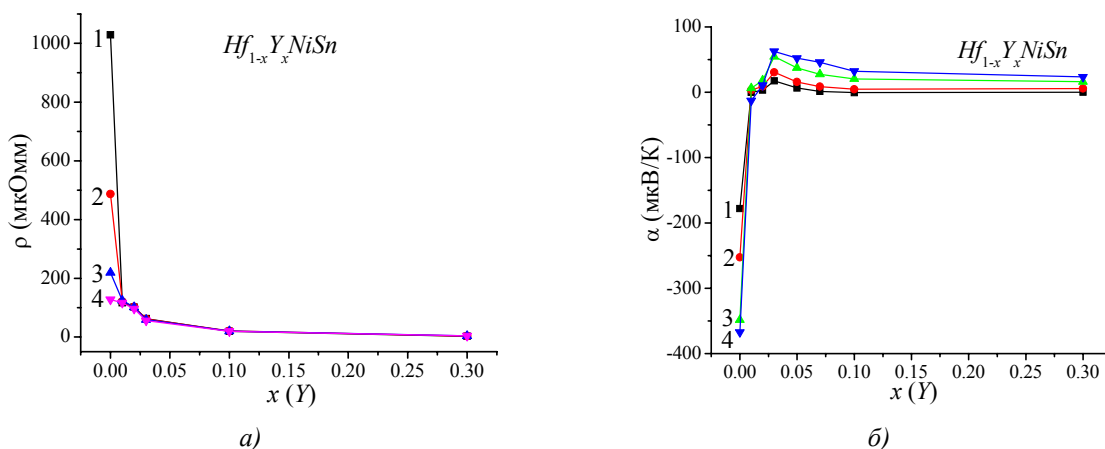


Рис. 5. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x)$ (а) та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ (б) $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ за температур: 1 – 80; 2 – 160; 3 – 250; 4 – 380 К.

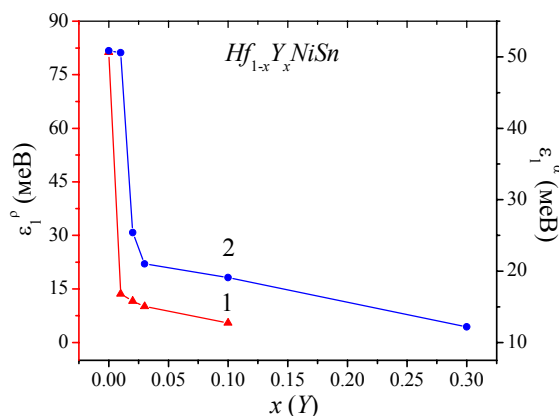


Рис. 6. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^p(x)$ (1) і $\varepsilon_1^a(x)$ (2) $Hf_{1-x}Y_xNiSn$.

Так, з рис. 6 видно, що легування напівпровідника призводить до зменшення значень енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$. Важливо пояснити, що значення енергії $\varepsilon_1^p(x)$ для $n-HfNiSn$ відображає енергетичну щілину 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 Y і усіх подальших відображають енергетичну щілину між положенням ε_F та краєм валентної зони. Із практично лінійного характеру поведінки $\varepsilon_1^p(x)$ на ділянці концентрацій $x = 0.01 \div 0.10$ можна оцінити швидкість руху рівня Фермі ε_F до краю валентної зони: $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 0.9$ меВ/% Y . Такий результат є цілком логічним, оскільки ми збільшуємо концентрацію домішки Y за лінійним законом, що за таким же законом генерує у кристалі $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ структурні дефекти акцепторної природи.

Цікавою виглядає зміна значень енергії активації $\varepsilon_1^a(x)$, яка пропорційна амплітуді модуляції зон неперервних енергій $Hf_{1-x}Y_xNiSn$. З рис. 6 можемо бачити, що у випадку нелегованого напівпровідника $n-HfNiSn$ амплітуда модуляції становить $\varepsilon_1^a(x=0) = 50.9$ меВ, а уведення у напівпровідник електронного типу провідності найменшої в експерименті концентрації домішки Y практично не змінює ступінь компенсації напівпровідника, на що вказує значення

амплітуди модуляції $\varepsilon_1^\alpha(x=0.01) = 50.6$ меВ. Цей результат був би суперечливим у випадку, коли б не відбулося зміни типу основних носіїв струму. Однак, як показано вище, концентрації $Yx=0.01$ є достатньо, щоб перекомпенсувати напівпровідник, а тому близькість значень $\varepsilon_1^\alpha(x=0) = 50.9$ меВ та $\varepsilon_1^\alpha(x=0.01) = 50.6$ меВ має випадковий характер.

Додавання у напівпровідник тепер діркового типу провідності $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x=0.01$, акцепторної домішки Y природно зменшує ступінь компенсації, тобто різниця числа іонізованих акцепторів та донорів зростає. Цей ефект має своє відображення зменшенням значень амплітуди модуляції до значень $\varepsilon_1^\alpha(x=0.02) = 25.4$ меВ. Зрозуміло, що подальше легування напівпровідника p -типу акцепторною домішкою буде лише зменшувати ступінь компенсації, а значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій $\varepsilon_1^\alpha(x)$ також будуть зменшуватися (рис. 6).

Висновки

Таким чином, у результаті комплексного дослідження кристалічної та електронної структур, кінетичних та магнітних характеристик інтерметалічного напівпровідника n - $HfNiSn$, легованого Y , встановлено механізми генерування лише структурних дефектів акцепторної природи, які змінюють ступінь компенсації і визначають механізми електропровідності. Досліджений твердий розчин $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ – перспективний термоелектричний матеріал, а упорядкованість кристалічної структури є запорукою стабільності та відтворюваності характеристик.

Робота виконана у рамках грантів НАН і МОН України, № 0113U007687 і № 0114U005464.

Література

1. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Kaczorowski D., Stadnyk Yu.V., Korh R.O., Krajovskii V.Ya. and Kovbasyuk T.M. Features of the Band Structure and Conduction Mechanisms of n -HfNiSn Semiconductor Heavily Lu-Doped // Semiconductors, Vol. 49, № 3, 2014, P. 290 – 297.
2. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства // К.: Наукова думка, 1979, 768 с.
3. Ромака В.В., Нліл Е.К., Бовгира О.В., Ромака Л.П., Давидов В.М., Крайовський Р.В. Механізм дефектоутворення у сильнолегованому атомами Y n - $ZrNiSn$. I. Дослідження кристалічної та електронної структури // УФЖ, Т. 54, № 11, 2009, С. 1120 – 1125.
4. Ромака В.А., Ромака В.В., Стадник Ю.В. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування // Львів, вид.-во Львівської політехніки, 2011, 488 с.
5. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7, Vol. 378-381, 2001, P. 118 – 123.
6. Schrueter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys // Phys. Rev. B, Vol. 52, 1995, P. 188 – 209.
7. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. Calculated electronic properties of metals // NY, Pergamon Press, 1978, 348 с.
8. Romaka V.V., Rogl P., Romaka L., Stadnyk Yu., Grytsiv A., Lakh O., Krayovsky V. Peculiarities of Structural disorder in Zr - and Hf -Containing Heusler and Half-heusler Stannides // Intermetallics, Vol. 35, 2013, P. 45 – 52.
9. Мотт Н., Дэвис Т. Электронные процессы в некристаллических веществах // М.: Мир. 1982, 368 с.

Надійшла до редакції 25.08.2015