

Ромака В.А.^{1,2}, Рогль П.³, Ромака Л. П.⁴, Стаднык Ю.В.⁴,
Качаровский Д.⁵, Крайовский В.Я.², Лах О.И.⁶

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

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

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

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

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

⁶ПАТ НПО “Термопрылад”, ул. Научная, 3, Львов, 79060, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА $Hf_{1-x}Y_xNiSn$

Исследована кристаллическая и электронная структура, температурные и концентрационные зависимости удельного сопротивления, коэффициента термоЭДС и магнитной восприимчивости термоэлектрического материала $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ в диапазоне: $T = 80 \div 400$ К, $x = 0.01 \div 0.30$.

Выявлены механизмы генерирования структурных дефектов акцепторной природы, которые меняют степень компенсации материала и определяют механизмы проводимости.

Ключевые слова: электронная структура, электросопротивление, коэффициент термоЭДС.

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.

Key words: electronic structure, resistivity, Seebeck coefficient.

Введение

В процессе оптимизации характеристик термоэлектрического материала $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, полученного путем легирования интерметаллического полупроводника $n-HfNiSn$ атомами редкоземельного металла Lu [1], что обусловит высокую эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую [2], была выявлена невоспроизводимость характеристик материала при высоких температурах ($T \leq 1000$ К). Было установлено, что в кристалле в процессе легирования прогнозируемо генерируются структурные дефекты акцепторной природы при замещении атомов Hf ($5d^{26}s^2$) атомами Lu ($5d^{16}s^2$) (атом Lu содержит на один 5 d -электрон меньше, чем Hf), а также неконтролируемо генерируются вакансии в позиции атомов Sn ($4b$). Само неконтролируемое генерирование структурных дефектов (вакансий) Sn

кроме того, что перераспределяет электронную плотность, является причиной невоспроизводимости характеристик $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, поскольку при температурах $T \leq 1000$ К вакансии являются остовами локализации неконтролируемых дефектов. Допускалось, что одной из причин генерирования вакансий является деформация элементарной ячейки $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, вызванная различием атомных радиусов Hf ($r_{Hf} = 0.158$ нм) и Lu ($r_{Lu} = 0.173$ нм).

С другой стороны, при исследовании термоэлектрического материала $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ [3], полученного путем легирования атомами Y интерметаллического полупроводника $n-ZrNiSn$, характеристики которого являются близкими к $n-HfNiSn$, не выявлено механизм неконтролируемого генерирования вакансий в позиции атомов Sn (4b). И это при том, что различие атомных радиусов Zr ($r_{Zr} = 0.1602$ нм) и Y ($r_Y = 0.180$ нм) является большим, чем в случае атомов Hf и Lu , что служит причиной еще большей деформации кристаллической структуры $Zr_{1-x}Y_xNiSn$. А это означает, что не деформация кристаллической структуры $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ является причиной генерирования вакансий. Данный вопрос требует дополнительных исследований.

Исходя из результатов [3], возникла идея получить термоэлектрический материал со стабильными и воспроизводимыми характеристиками путем легирования интерметаллического полупроводника $n-HfNiSn$ атомами Y . То есть, как и в случае $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ [3], можно ожидать, что в кристалле $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ также будут генерироваться лишь структурные дефекты акцепторной природы при замещении атомов Hf атомами Y ($4d^{15}s^2$) (атом Y содержит на один 5 d -электрон меньше, чем атом Hf).

Целью работы является изучение механизмов проводимости $n-HfNiSn$, легированного Y , что позволит прогнозировать поведение кинетических характеристик $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ и исследовать условия получения термостойкого материала с высокой эффективностью преобразования тепловой энергии в электрическую [1, 4].

Методики исследований

Исследовались кристаллическая структура, распределение плотности электронных состояний (DOS), магнитные, электрокинетические и энергетические характеристики $Hf_{1-x}Y_xNiSn$. Образцы синтезированы в лаборатории Института физической химии Венского университета. Методом рентгеноструктурного анализа (метод порошка) получены массивы данных (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $CuK_{\alpha 1}$), а с помощью программы Fullprof [5] рассчитаны структурные характеристики. Химический и фазовый составы образцов контролировались с помощью микронного анализатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Расчеты электронной структуры проводились методами Корринги-Кона-Ростокера (KKR) в приближении когерентного потенциала (CPA) и локальной плотности (LDA) [6] с использованием обменно-корреляционного потенциала Moruzzi-Janak-Williams [7]. Точность расчетов положения уровня Ферми ϵ_F представляет ± 8 мэВ. Измерялись температурные и концентрационные зависимости удельного электросопротивления (ρ), коэффициента термоЭДС (α) относительно меди и магнитной восприимчивости (χ) (метод Фарадея) образцов $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ в диапазонах: $T = 80 \div 400$ К, $N_D^Y \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.01$) $\div 5.7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.30$) и напряженности магнитного поля $H \leq 10$ кЭ.

Исследование структурных особенностей $Hf_{1-x}Y_xNiSn$

Микронный анализ концентрации атомов на поверхности образцов $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ показал их соответствие исходным составам шихты, что является одним из экспериментальных

доказательств прогнозируемого замещения атомов Hf атомами Y . В свою очередь, рентгеновские фазовый и структурный анализы показали, что все образцы $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ включительно до состава $x = 0.30$ не содержат следов других фаз. Как и ожидалось, замещение атомов меньшего размера Hf большими атомами Y приводит к росту значений периода элементарной $a(x)$ ячейки $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ (рис. 1). Тот факт, что значения $a(x)$ в интервале концентраций $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x = 0 \div 0.30$ практически совпадают с рассчитанными, указывает на реализацию твердого раствора замещения. Отклонение значений периода элементарной $a(x)$ от линейной зависимости при $x > 0.30$ фиксирует границу существования твердого раствора $Hf_{1-x}Y_xNiSn$. Образцы $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ при $x > 0.30$ двухфазные.

Исследования также подтвердили результат [8] относительно неупорядоченности кристаллической структуры базового полупроводника $n-HfNiSn$, суть которой состоит в частичном, до ~1%, занятии атомами Ni ($3d^{84}s^2$) кристаллографической позиции $4a$ атомов Hf (атом Ni владеет большим числом d -электронов, чем атом Hf), что собственно и порождает структурные дефекты донорной природы («априорное» легирование донорами [4]), а электроны являются основными носителями электричества.

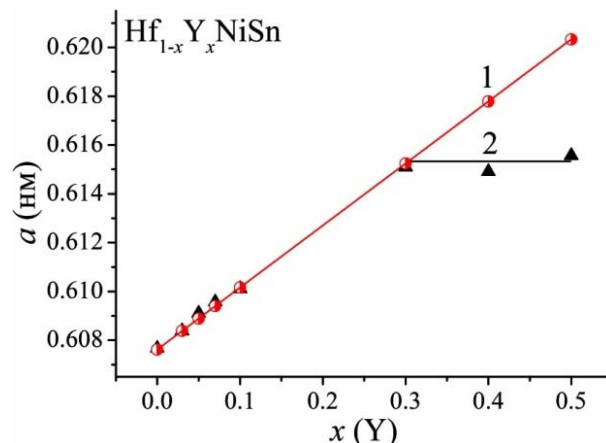


Рис. 1. Изменение значений периода элементарной ячейки $a(x)$ $Hf_{1-x}Y_xNiSn$: 1 – расчеты; 2 – эксперимент.

Уточнение кристаллической структуры $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ 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 брэгговских отражений ($R_{Br} = 2.8\%$) получено для модели, в которой занятость позиции атомов $Hf(Y)$ составляет 100% для $x \geq 0.01$. Другими словами, введенные в структуру атомы Y упорядочивают кристаллическую структуру $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ («залечивают» структурные дефекты) путем вытеснения атомов Ni из позиции атомов Hf ($4a$). В свою очередь, упорядочение кристаллической структуры $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ делает ее стойкой к температурным и временным изменениям, что создает предпосылки для получения материала со стабильными и воспроизводимыми характеристиками.

Процесс упорядочения кристаллической структуры $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, кроме структурных особенностей, вносит существенный вклад в перераспределение плотности электронных состояний. Так, если в исходном соединении $HfNiSn$ существуют структурные дефекты донорной природы как результат вытеснения до ~1% атомов Hf атомами Ni [8], то процесс легирования полупроводника атомами Y и упорядочение кристаллической структуры сопровождается, с одной стороны, уменьшением числа доноров, поскольку атомы Ni покидают позицию атомов Hf . С

другой стороны, поскольку атом Y содержит на один d -электрон меньше, чем атом Hf , то в кристалле генерируются структурные дефекты акцепторной природы.

Таким образом, в $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ на участке концентраций $x = 0 \div 0.01$ одновременно происходит уменьшение числа доноров (атомы Ni покидают позицию $4a$ атомов Hf) и увеличение числа акцепторов (атомы Y занимают позицию атомов Hf). В таком случае, легирование полупроводника $n-HfNiSn$ электронного типа проводимости наименьшими концентрациями акцепторной примеси ожидаемо будет сопровождаться увеличением степени компенсации полупроводника (соотношение числа доноров и акцепторов) [4]. При концентрациях $x > 0.01$, когда атомы Ni покинут позицию $4a$ атомов Hf , в кристалле нарастет концентрация акцепторов, изменится тип основных носителей тока и степень компенсации будет уменьшаться.

Исследование электронной структуры $Hf_{1-x}Y_xNiSn$

Для прогнозирования поведения уровня Ферми ϵ_F , ширины запрещенной зоны ϵ_g и кинетических характеристик $n-HfNiSn$, легированного атомами Y , проведены расчеты плотности электронных состояний (DOS) $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $0 \leq x \leq 0.10$ (рис. 2а). Принимая во внимание результаты структурных исследований, свидетельствующих, что введение в соединение $HfNiSn$ атомов Y упорядочивает его кристаллическую структуру, расчеты DOS проведено для случая упорядоченного варианта структуры $Hf_{1-x}Y_xNiSn$. Как можно увидеть из рис. 2а, при введении в $n-HfNiSn$ наименее достижимых в эксперименте концентраций акцепторной примеси Y уровень Ферми ϵ_F (пунктирная линия на рис. 2а) начинает дрейфовать от зоны проводимости ϵ_C , на расстояние ~ 81.3 мэВ от которой он располагался [8], к середине запрещенной зоны ϵ_g (заштрихованный участок на рис. 2а), а далее и к валентной зоне ϵ_V , которую пересечет при определенных концентрациях Y .

При пересечении уровнем Ферми ϵ_F середины запрещенной зоны ($x \approx 0.025$) и дальнейшем движении в направлении валентной зоны, изменится тип проводимости полупроводника, а основными носителями тока станут дырки. Заметим, что кроме дрейфа уровня Ферми ϵ_F , вызванного изменением степени компенсации полупроводника, также имеет место и уменьшение значений ширины запрещенной зоны ϵ_g от значений $\epsilon_g(x=0) = 514.3$ мэВ к $\epsilon_g(x=0.10) = 426.3$ мэВ.

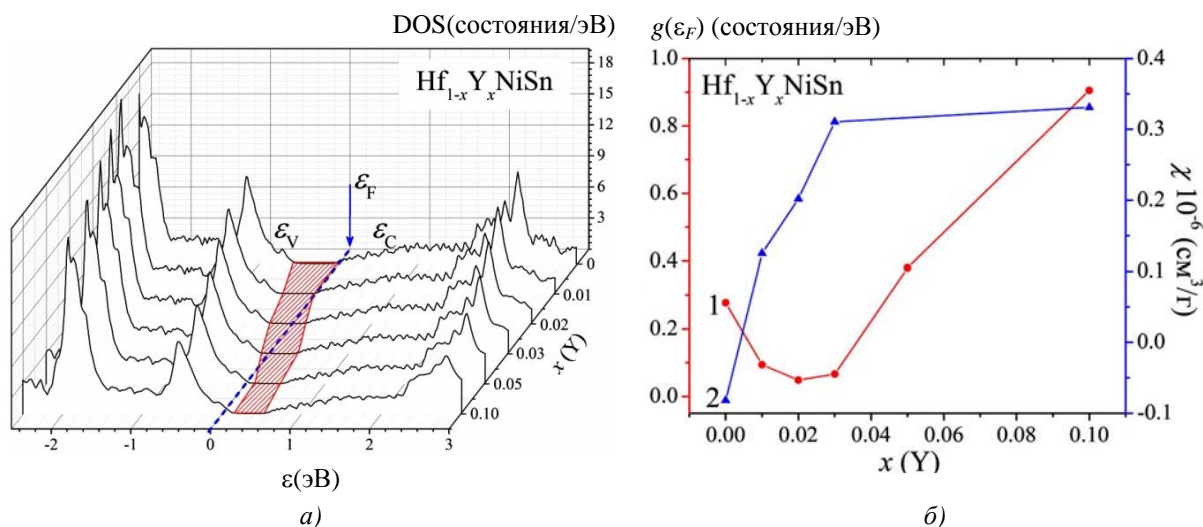


Рис. 2. Расчеты плотности электронных состояний DOS (а) и плотности состояний на уровне Ферми $g(\epsilon_F)$ (кривая 1) и изменение значений магнитной восприимчивости χ (кривая 2) ($Hf_{1-x}Y_xNiSn$).

Прогнозируемое поведение уровня Ферми ϵ_F сопровождается интересным поведением плотности состояний на уровне Ферми $g(\epsilon_F)$ (рис. 2б). Так, легирование n - $HfNiSn$ акцепторной примесью Y ожидаемо приводит к уменьшению плотности состояний на уровне Ферми, а минимум зависимости $g(\epsilon_F)$ при ($x \approx 0.025$) отвечает сечению уровнем Ферми ϵ_F середины запрещенной зоны ϵ_g $Hf_{1-x}Y_xNiSn$. При концентрациях Y , когда уровень Ферми ϵ_F пересечет середину запрещенной зоны и будет приближаться к валентной зоне ϵ_v , плотность состояний на уровне Ферми начнет прогнозируемо нарастать.

Указанные результаты расчетов изменения плотности состояний на уровне Ферми $g(\epsilon_F)$, согласовываются с результатами экспериментальных измерений магнитной восприимчивости χ $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ (рис. 2б, кривая 2). Исследования показали, что образцы $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x > 0,01$, являются парамагнетиками Паули, в которых магнитная восприимчивость определяется исключительно электронным газом и пропорциональна плотности состояний на уровне Ферми. Как можно видеть из рис. 2б, зависимость $\chi(x)$ при $x > 0.03$ стремительно меняет наклон и выходит на плато, ямы связываем, как показывают расчеты, именно с изменением плотности состояний на уровне Ферми $g(\epsilon_F)$ при пересечении уровнем Ферми валентной зоны. Заметим, что полупроводник n - $HfNiSn$ не является парамагнетиком Паули, а слабым диамагнетиком, о чем свидетельствуют отрицательные значения магнитной восприимчивости: $\chi(x=0) = -0.082$ см³/г [4]. Поэтому рост зависимости $\chi(x)$ на участке концентраций $x = 0 \div 0,01$ мы не можем приписывать увеличению плотности состояний на уровне Ферми.

Расчеты электронной структуры $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ позволяют прогнозировать его характеристики, в частности, коэффициент термоЭДС, удельное электросопротивление и т.п. Для расчетов коэффициента термоЭДС α в качестве рабочей формулы использовано соотношения [9]:

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

где $g(\epsilon_F)$ – плотность состояний на уровне Ферми. На рис. 3, в качестве примера, показано изменение значений коэффициента термоЭДС $\alpha(x)$ $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ при разных температурах. Видно, что при различных концентрациях Y можно получить в термоэлектрическом материале высокие положительные и отрицательные значения коэффициента термоЭДС и проводимости, которая является одним из условий получения высоких значений термоэлектрической добротности.

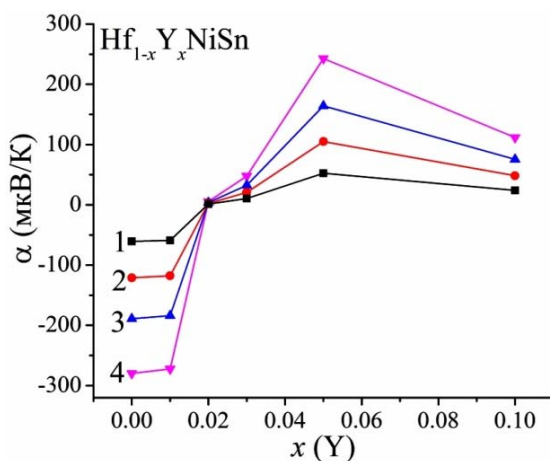


Рис. 3. Расчеты изменения значений коэффициента термоЭДС $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ при температурах: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К.

Таким образом, результаты расчетов плотности электронных состояний $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, выполненные на основе результатов структурных исследований, подтверждают прогнозируемую акцепторную природу структурных дефектов. Результаты экспериментальных исследований, приводимые ниже, покажут соответствие результатов расчетов реальным процессам в термоэлектрическом материале.

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

Температурные зависимости удельного сопротивления $\ln\rho(1/T)$ и коэффициента термоЭДС $\alpha(1/T)$ для $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x = 0 \div 0.30$, являются типичными для полупроводников (рис. 4) и изменяются в соответствии с результатами расчетов распределения плотности электронных состояний. Можно увидеть, что в образцах $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x = 0 \div 0.10$ на зависимостях $\ln\rho(1/T)$ присутствуют высокотемпературные активационные участки, которые указывают на расположение уровня Ферми ϵ_F в запрещенной зоне, с которого происходит активация носителей тока из зоны непрерывных энергий. Так, отрицательные значения коэффициента термоЭДС при $x = 0$ являются понятными и связаны с «априорным легированием» базового полупроводника $n-HfNiSn$ донорами (позиция атомов Hf до ~1% занята атомами Ni) [8].

В свою очередь, отрицательные значения коэффициента термоЭДС для случая $x = 0.01$ (рис. 4, 5 б) свидетельствуют, что концентрация сгенерированных дефектов акцепторной природы при замещении атомов Hf атомами Y является меньшей, чем концентрация дефектов донорной природы, вызванная неупорядоченностью структуры соединения $HfNiSn$, а значит уровень Ферми ϵ_F расположен на примесной донорной зоне и находится ближе к зоне проводимости.

Для случаев $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x = 0.02 \div 0.10$, положительные значения коэффициента термоЭДС указывают, что концентрация дефектов акцепторной природы превысила таковую донорной природы, а уровень Ферми ϵ_F теперь фиксируется на сгенерированной в кристалле примесной акцепторной зоне в результате замещения атомов Hf атомами Y . Высокотемпературный активационный участок на зависимостях $\ln\rho(1/T)$ отображает термический переброс дырок из акцепторной зоны в валентную зону, которая сопровождается увеличением числа свободных дырок. Вместе с тем, металлический ход зависимости $\ln\rho(1/T)$ и положительные значения коэффициента для $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x = 0.30$, свидетельствуют, что уровень Ферми $HfNiSn$ пересек потолок валентной зоны, как и прогнозировалось расчетами электронной структуры $Hf_{1-x}Y_xNiSn$: состоялся переход проводимости диэлектрик-металл [9]. При этом необходимо понимать, что образец $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x = 0.30$, и в дальнейшем остается полупроводником, а механизм активационной проводимости в исследованном диапазоне температур отсутствует в силу вхождения уровня Ферми ϵ_F в валентную зону.

На первый взгляд, противоречивым является поведение зависимости $\rho(x)$ на участке $x = 0 \div 0.10$ (рис. 5 а). Так, введение в соединение $HfNiSn$ наименьшей в эксперименте концентрации атомов Y сопровождается стремительным уменьшением значений удельного электросопротивления, например, при 160 К, от значений $\rho(x = 0) = 487.2$ мкОм·м до $\rho(x = 0.01) = 121.1$ мкОм·м.

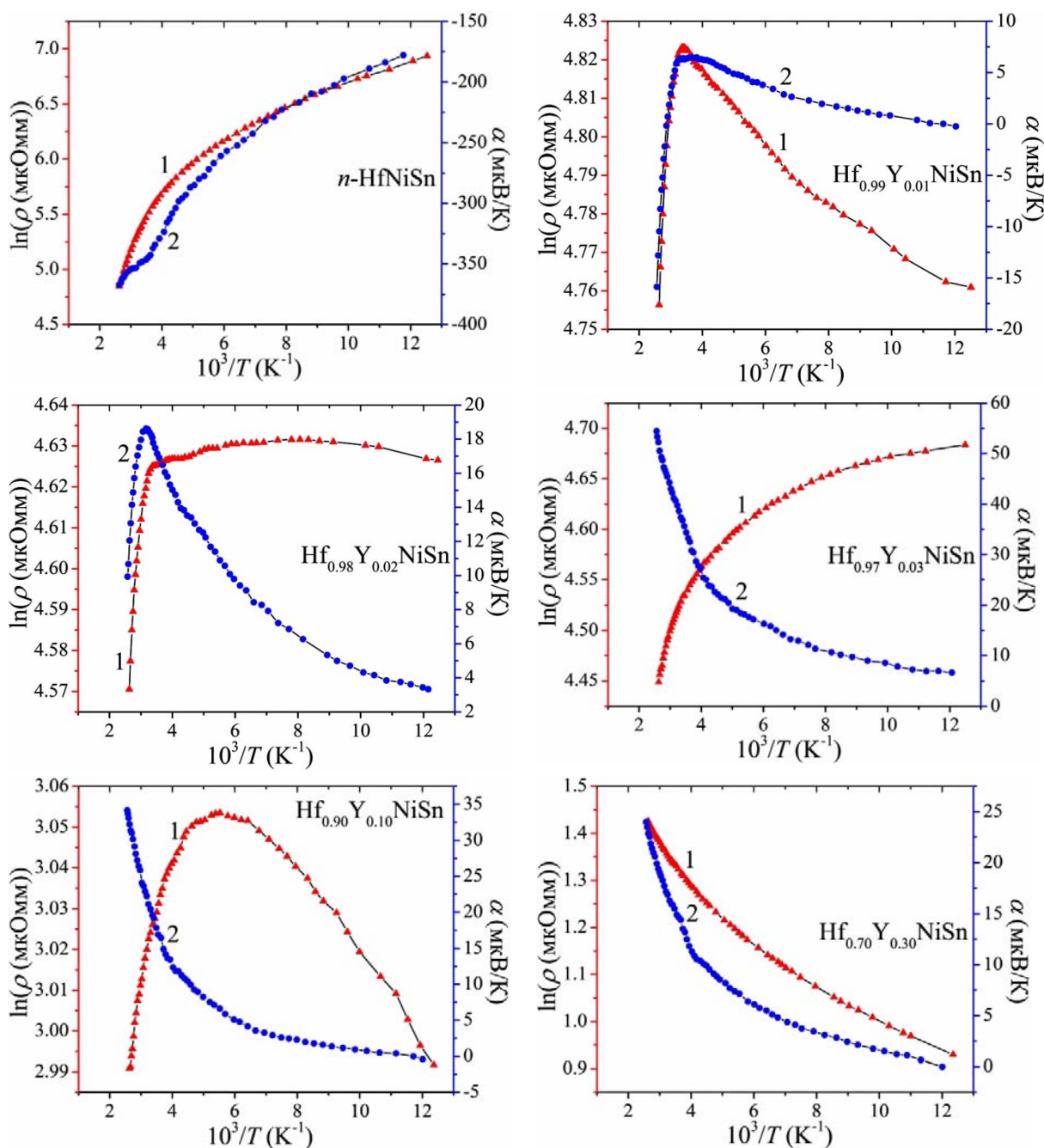


Рис. 4. Температурные зависимости удельного электросопротивления и коэффициента термоЭДС $Hf_{1-x}Y_xNiSn$.

Дело в том, что концентрация акцепторов, которые генерируются в $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ при введении наименьшей концентраций Y ($x = 0.01$), является слишком большой и мы перепрыгиваем промежуток концентраций, при которых уровень Ферми ϵ_F двигался бы от края зоны проводимости к середине запрещенной зоны, что сопровождалось бы ростом значений электросопротивления через уменьшение плотности состояний на уровне Ферми $g(\epsilon_F)$ в полупроводнике электронного типа проводимости при его легировании акцепторами. Так, при наименьшей концентрации акцепторной примеси Y ($x = 0.01$) значение коэффициента термоЭДС становится положительным. Например, значение коэффициента термоЭДС при 160 К, меняется от $\alpha(x = 0) = -252.5 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ до $\alpha(x = 0.01) = 3.4 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$, что указывает на рост

концентрации дырок при приближении уровня Ферми ϵ_F к валентной зоне. То есть, в $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x = 0.01$, концентрация акцепторов достаточна, чтобы изменить тип проводимости полупроводника.

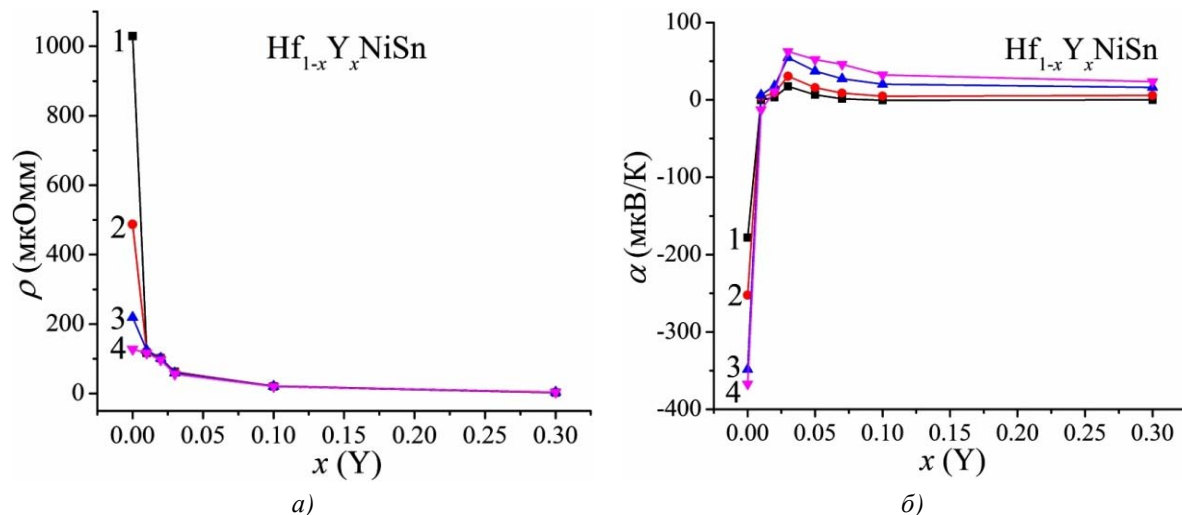


Рис. 5. Изменения значений удельного электросопротивления $\rho(x)$ (а) и коэффициента термоЭДС $\alpha(x)$ (б) $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ при температурах: 1 – 80 K; 2 – 160 K; 3 – 250 K; 4 – 380 K.

В данном контексте интересно проследить за характером изменения энергетических характеристик $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, полученных из экспериментальных исследований (рис. 6), из них также можно сделать вывод, что введение примесных атомов Y в структуру соединения $HfNiSn$ сопровождается генерированием структурных дефектов акцепторной природы. Из активационных участков зависимостей $\ln\rho(1/T)$ (рис. 4) вычислены значения энергий активации с уровня Ферми ϵ_F на уровень протекания зоны проводимости $\epsilon_1^p(x)$, а из активационных участков зависимостей $\alpha(1/T)$ (рис. 4) – значение энергий активации $\epsilon_1^\alpha(x)$, которые дают значение амплитуды модуляции зон непрерывных энергий [4].

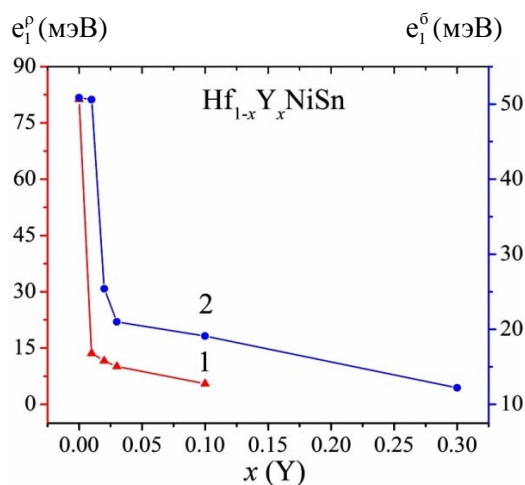


Рис. 6. Изменение значений энергий активации $\epsilon_1^p(x)$ (1) и $\epsilon_1^\alpha(x)$ (2) $Hf_{1-x}Y_xNiSn$.

Так, с рис. 6 видно, что легирование полупроводника приводит к уменьшению значений энергии активации $\epsilon_1^p(x)$. Важно объяснить, что значение энергии $\epsilon_1^p(x)$ для $n-HfNiSn$

отображает энергетический зазор между положением уровня Ферми ε_F и краем зоны проводимости. В то же время, значение энергии активации $e_1^p(x)$ для наименьшей концентрации атомов Y и всех дальнейших отображает энергетический зазор между положением ε_F и краем валентной зоны. Из практически линейного характера поведения $e_1^p(x)$ на участке концентраций $x = 0.01 \div 0.10$ можно оценить скорость движения уровня Ферми ε_F к краю валентной зоны: $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 0.9$ мэВ/% Y . Такой результат вполне логичный, поскольку мы увеличиваем концентрацию примеси Y по линейному закону, который по такому же закону генерирует в кристалле $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ структурные дефекты акцепторной природы.

Интересным выглядит изменение значений энергии активации $e_1^a(x)$, которая пропорциональна амплитуде модуляции зон непрерывных энергий $Hf_{1-x}Y_xNiSn$. С рис. 6 можем увидеть, что в случае нелегированного полупроводника $n-HfNiSn$ амплитуда модуляции представляет $e_1^a(x=0) = 50.9$ мэВ, а введение в полупроводник электронного типа проводимости наименьшей в эксперименте концентрации примеси Y практически не меняет степень компенсации полупроводника, на что указывает значение амплитуд модуляции $e_1^a(x=0.01) = 50.6$ мэВ. Данный результат был бы противоречив в случае, когда не произошло бы изменение типа основных носителей тока. Однако, как показано выше, концентрации Y $x = 0.01$ достаточно, чтобы перекомпенсировать полупроводник, а потому близость значений $e_1^a(x=0) = 50.9$ м.В и $e_1^a(x=0.01) = 50.6$ м.В имеет случайный характер.

Добавление в полупроводник теперь дырочного типа проводимости $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x = 0.01$, акцепторной примеси Y естественно уменьшает степень компенсации, то есть различие числа ионизированных акцепторов и доноров возрастет. Данный эффект находит свое отображение в уменьшении значений амплитуд модуляции до значений $e_1^a(x=0.02) = 25.4$ мэВ. Понятно, что дальнейшее легирование полупроводника p -типа акцепторной примесью будет лишь уменьшать степень компенсации, а значения амплитуд модуляции зон непрерывных энергий $e_1^a(x)$ также будут уменьшаться (рис. 6).

Выводы

Таким образом, в результате комплексного исследования кристаллической и электронной структур, кинетических и магнитных характеристик интерметаллического полупроводника $n-HfNiSn$, легированного Y , установлены механизмы генерирования лишь структурных дефектов акцепторной природы, которые меняют степень компенсации и определяют механизмы электропроводности. Исследованный твердый раствор $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ является перспективным термоэлектрическим материалом, а упорядоченность кристаллической структуры является залогом стабильности и воспроизводимости характеристик.

Работа выполнена в рамках грантов НАН и МОН Украины, № 0113U007687 и № 0114U005464.

Литература

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.: Научная мысль, 1979,

768 с.

3. Ромака В.В., Нил Е.К., Бовгира О.В., Ромака Л.П., Давыдов В.М., Крайовський Р.В. Механизм дефектоутворення в сильнолегованому атомами $Yn-ZrNiSn$. I. Исследование кристаллической и электронной структуры // 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. Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys // Phys. Rev. B, Vol. 52, 1995, P. 188-209.
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.

Поступила в редакцию 25.08.2015.