

ВИМІРЮВАЛЬНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ

УДК 537.311.322

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОМЕТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$

© Крайовський Володимир¹, Ромака Володимир¹, Стадник Юрій², Ромака Любов², 2015

¹Національний університет “Львівська політехніка”, вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна,

²Львівський національний університет ім. І. Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна

Досліджено енергетичні, кінетичні та магнітні характеристики термометричного матеріалу $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ у діапазонах: $T = 80 \div 400$ К, $N_A^{\text{Co}} \approx 9,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,005$) $\div 5,7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,30$) і напруженості магнітного поля $H \leq 10$ кГс. Показано, що характеристики $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ чутливі до зміни температури і він може бути основою для виготовлення чутливих елементів термоперетворювачів.

Ключові слова: матеріал $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, термометр, напівпровідниковий провідний розчин, питомий опір

Исследованы энергетические, кинетические и магнитные характеристики термометрического материала $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ в диапазонах: $T = 80 \div 400$ К, $N_A^{\text{Co}} \approx 9,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,005$) $\div 5,7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,30$) и напряженности магнитного поля $H \leq 10$ кГс. Показано, что характеристики $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ чувствительны к изменениям температуры и он может быть основой для изготовления чувствительных элементов термопреобразователей.

Ключевые слова: материал $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, термометр, полупроводниковый проводящий раствор, удельное сопротивление.

The electron energy state, magnetic and transport characteristics of thermometric materials $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ were investigated in the $T = 80 \div 400$ K temperature range and at charge carriers concentration from $N_A^{\text{Co}} \approx 9,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,005$) $\div 5,7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,30$) and $H \leq 10$ kGs. The material $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ is sensitive to the temperature change and could be used as the basis for the sensitive thermoelectric devices. We investigated the crystal structure, electron density of states (DOS) and the kinetic and energy characteristics of n- HfNiSn heavily doped with the Co impurity. Samples were synthesized at the laboratory of the Institute of Physical Chemistry, Vienna University. The $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ crystal-lattice periods were determined by X-ray analysis with the use of the Fullprof software. We employed a data array obtained by the powder method using a Guinier-Huber image plate system. The chemical and phase compositions of the samples were determined using a Ziess Supra 55VP scanning electron microscope and an EMPA energy dispersive X-ray analyzer. The electronic structure was calculated by the Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) technique in the coherent potential approximation (CPA) and local density approximation (LDA), as well as the full-potential linearized plane wave (FP-LAPW) method within density functional theory (DFT). In the calculations, we used experimental values of the lattice constant on a k grid $10 \times 10 \times 10$ in size and the Moruzzi-Janak-Williams exchange correlation potential parametrization. The width of the contoured energy window was 16 eV. The number of energy values for DOS calculations was 1000.

To predict the behavior of the Fermi level, band gap, and electrokinetic characteristics of n- HfNiSn doped with Co atoms, the electron density distribution (DoS) was calculated. The calculated results pretending to be adequate to experimental studies should account for complete information on the semiconductor's crystalline structure. To obtain more accurate results, we calculated the DoS for almost all possible cases of the mutual substitution of atoms at sites of the HfNiSn unit cell. Shows the result most consistent with experimental data. It was found that the disordered structure $(\text{Hf}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{NiSn}$, $x = 0,01$, of the HfNiSn compound is most probable. We note that the same result was obtained from structural studies of HfNiSn . The partial (to 1 at %) substitution of Hf atoms with Ni atoms generates donor-type

structural defects in the crystal, and the Fermi level is in the band gap which becomes narrower. It was also found that the minimum in the dependence of variations in the DoS at the Fermi level ($DoSF(x)$) for the disordered structure ($Hf_{1-x}Ni_x$)NiSn of the HfNiSn compound corresponds to the ($Hf_{0.99}Ni_{0.01}$)NiSn composition. In this semiconductor model, the Fermi level is in the band gap which is $\varepsilon_g \approx 282$ meV.

The same question arises when analyzing the behavior of the dependences (x) and (x) in $HfNi_{1-x}Co_xSn$. For example, the (x) variation in the concentration range $0.05 \leq x \leq 0.20$ shows that the modulation amplitude of the continuous energy bands of $HfNi_{1-x}Co_xSn$ HDCSs increases. Indeed, the activation energies (x) increase from $(x = 0.05) = 38.3$ meV to $(x = 0.20) = 59.2$ meV. As we already noted, such behavior is possible only when compensating electrons appear in the p-type semiconductor due to the ionization of donors whose appearance was not initially assumed. In $HfNi_{1-x}Co_xSn$ samples, $x > 0.20$, the decrease in (x) indicates a decrease in the modulation amplitude of the continuous energy bands, which is possible only when the degree of compensation of $HfNi_{1-x}Co_xSn$ decreases due to a decrease or termination of the generation of donor-type structural defects. Thus, the initial assumption that n-HfNiSn doping with Co atoms by substituting Ni atoms is accompanied by the generation of only acceptor-type structural defects in the crystal does not allow consistent explanation of the behavior of the energy characteristics of $HfNi_{1-x}Co_xSn$ HDCSs. The variations in the activation energy of hopping conduction (x) and the modulation amplitude of the continuous energy bands (x) unambiguously prove the existence of a donor source in $HfNi_{1-x}Co_xSn$. Further, we will identify the possible mechanism for the appearance of donors.

The series of studies on the crystalline structure, energy spectrum, and electrokinetic parameters of the n-HfNiSn intermetallic semiconductor heavily doped with the Co impurity allowed determination of the variation in the degree of compensation of the semiconductor due to the generation of both structural defects of acceptor nature during the substitution of Ni atoms with Co atoms and defects of donor nature during the partial substitution of Ni sites with Sn atoms. The n-HfNiSn crystalline structure is disordered, and the Hf site can be occupied by Ni to ~1 at %, which generates structural defects of donor nature in the semiconductor and explains the mechanism of its “a priori doping with donors”.

The mechanism of the degree of compensation of the semiconductor as the result of the crystal structure transformation during doping, leading to the generation of structural defects of the acceptor and donor nature was established. The results of the electronic structure calculation are in agreement with experimental data and the $HfNi_{1-x}Co_xSn$ semiconductor is a promising thermoelectric material. The results are discussed in the framework of the heavily doped and compensated semiconductor model by Shklovsky–Efros.

Key words: materials $HfNi_{1-x}Co_xSn$, thermometer, semiconductor solution conductivity, resistivity.

Вступ. Відомо, що температурна та часова стабільність і відтворюваність характеристик засобів вимірювання температури визначається стабільністю та відтворюваністю характеристик матеріалу чутливого елемента перетворювача [1]. У роботі [2] досліджено електрофізичні, енергетичні та структурні властивості термометричного матеріалу $HfNi_{1-x}Co_xSn$, а також проведено прогнозування характеристик чутливих елементів перетворювачів. Однак дослідження [2] здійснено на зразках складу $x = 0.04 \div 0.40$, через що неможливо дослідити умови стабілізації кристалічної структури, яка настає за менших концентрацій, і що є умовою стабільності характеристик матеріалу.

Запропонована робота є розвитком досліджень [2], в якій вивчено механізм і умови входження атомів Co у матрицю сполуки HfNiSn та механізми електропровідності. Дослідження динаміки кристалічної та електронної структур одночасно з дослідженнями

магнітних та електрофізичних властивостей дало змогу встановити умови стабілізації структури та механізми генерування структурних дефектів $HfNi_{1-x}Co_xSn$, концентрація та співвідношення яких визначають електропровідність термометричного матеріалу.

1. Методики дослідження

Досліджено кристалічну структуру, розподіл густини електронних станів (DOS), магнітну сприйнятливність, питомий електроопір та коефіцієнт термоЕРС $HfNi_{1-x}Co_xSn$, $x = 0 \div 0.40$. Гомогенізувальний відпал зразків за температури 1073 К тривав 720 год. Методом рентгеноструктурного аналізу з використанням програми Fullprof [3] отримано значення періодів кристалічної ґратки. Для розрахунків структурних характеристик використано масиви даних, отримані методом порошку на дифрактометрі Guinier-Huber image plate system. Розрахунок електронної

структури виконано методом ККР у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [4] з використанням значення сталої ґратки на k -сітці розміром $10 \times 10 \times 10$ та типу параметризації обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi–Janak–Williams [5]. Ширина енергетичного вікна становила 16 еВ. Точність розрахунку положення рівня Фермі ± 8 меВ. Температурні та концентраційні залежності питомого опору (r), коефіцієнта термо-ЕРС (α) та магнітної сприйнятливості (χ) вимірювали в діапазонах: $T = 80 \div 380$ К та $N_A^{Co} \approx 9,5 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$ ($x = 0,005$) \div $5,7 \cdot 10^{21}$ см $^{-3}$ ($x = 0,30$).

2. Дослідження кристалічної структури HfNi $_{1-x}$ Co $_x$ Sn. Рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що всі зразки HfNi $_{1-x}$ Co $_x$ Sn, $x = 0 \div 0.30$ є однофазними. Структурні дослідження підтвердили попередній результат [2] стосовно невпорядкованості

кристалічної структури n -HfNiSn, суть якої полягає у частковому, до ~ 1 %, зайнятті атомами Ni ($3d^8 4s^2$) кристалографічної позиції $4a$ 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 Ni ($r_{Ni} = 0.1246$ нм) більшими атомами Co ($r_{Co} = 0.1252$ нм) призводить до зростання значень періоду елементарної комірки HfNi $_{1-x}$ Co $_x$ Sn (рис. 1). У зразках з більшим вмістом Co ($0.3 < x$) на дифрактограмах помітні сліди інших фаз, вказуючи на обмежену розчинність Co. Отриманий результат обмеженої розчинності Co у HfNiSn узгоджується з результатами термодинамічних розрахунків, зокрема, зміни значень вільної енергії ΔG HfNi $_{1-x}$ Co $_x$ Sn (рис. 1, б). З рис. 1, б випливає, що за умови гомогенізувального відпалу за 1073 К розчинність Co не повинна бути меншою від значень $x \approx 0.27-0.30$ (мін. на залежності $\Delta G(x)$).

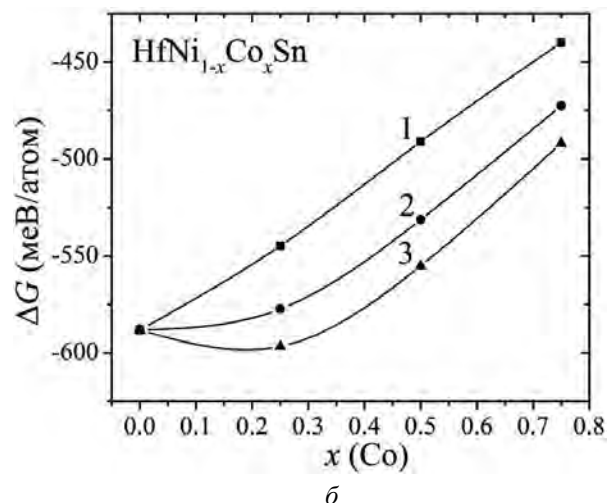
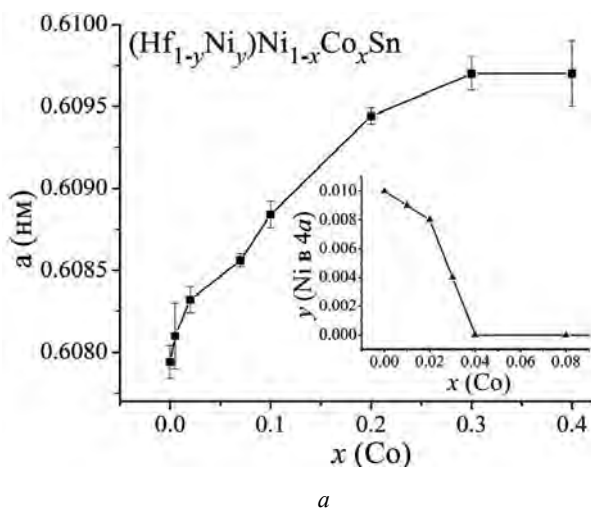


Рис. 1. Зміна значень періоду комірки $a(x)$ $(Hf_{1-y}Ni_y)Ni_{1-x}Co_xSn$ (а) та вільної енергії ΔG (б) за різних температур відпалу: 1 – 0 К, 2 – 673 К, 3 – 1073 К

Уточнення структури HfNi $_{1-x}$ Co $_x$ Sn показало, що зайнятість позиції $4a$ (Hf) та $4c$ (Ni) для $x \geq 0.01$ становить 100 %. Інакше кажучи, уведення Co упорядковує структуру HfNi $_{1-x}$ Co $_x$ Sn (“заліковування” дефектів), що створює передумови для отримання матеріалу зі стабільними та відтворюваними кінетичними характеристиками. Оскільки одночасно відбуваються два процеси – витіснення атомів Ni з позиції $4a$ та заміщення Ni на Co у позиції $4c$, то формулу матеріалу можна записати $(Hf_{1-y}Ni_y)Ni_{1-x}Co_xSn$.

Звертаємо увагу на швидкість зміни значень $a(x)$ HfNi $_{1-x}$ Co $_x$ Sn на ділянках $0 \leq x \leq 0.04$ та $x \geq 0.04$. Така особливість у поведінці $a(x)$ слугує додатковим підтвердженням упорядкованості структури матеріалу. Справді, якщо у вихідній структурі HfNiSn позиції атомів Hf частково зайняті атомами меншого розміру Ni [2], то після уведення атомів Co на ділянці $0 \leq x \leq 0.02$ відбувається витіснення атомів меншого розміру Ni атомами значно більшого розміру Hf ($r_{Hf} = 0.158$ нм). Якщо $x \geq 0.02$, всі атоми Ni будуть витіснені з позиції атомів Hf і відбувається заміщення атомів Ni на Co, у

яких різниця в атомних радіусах значно менша. У такому разі амплітуда зміни значень періоду елементарної комірки $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ на ділянках $0 \leq x \leq 0.02$ та $x \geq 0.02$ буде різною; у першому випадку ця зміна буде більшою, на що вказує більший кут нахилу залежності $a(x)$, що можливо в разі витіснення меншого атома Ni з позиції більшого атома Hf.

4. Дослідження електронної структури та магнітної сприйнятливості $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$

Для прогнозування поведінки енергії Фермі e_F , ширини забороненої зони, кінетичних характеристик $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ здійснено розрахунок розподілу густини електронних станів DOS. Відомо, що результати розрахунків електронної структури адекватні експериментальним дослідженням за умови, коли модельні уявлення структури, використані у розрахунках, максимально наближені до реального кристала. Тобто найменші структурні дефекти, наприклад, різний ступінь зайнятості кристалографічної позиції як власними атомами (вакансії), так і атомами включення, змінюють локальну симетрію кристала, на що

необхідно зважати під час розрахунків. З іншого боку, адекватність результатів DOS результатам експерименту *a priori* передбачає, що модель структури матеріалу відповідає її реальному стану.

Для підтвердження результатів структурних досліджень щодо упорядкування (стабілізації) структури $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ проведено вимірювання магнітної сприйнятливості. Як відомо, у парамагнетиках Паулі значення магнітної сприйнятливості χ визначаються лише електронами і пропорційні до густини станів на рівні Фермі [6]. Порівняння результатів вимірювань значень χ парамагнетика Паулі $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, $x > 0.01$, з варіантами розрахунку електронної структури для впорядкованої (стабільної) та неупорядкованої моделей структур (рис. 2, а) показали, що залежності практично збігаються для варіанта розрахунків, виконаних для упорядкованої структури матеріалу. Це означає, що у процесі уведення у сполуку HfNiSn атомів Co заміщенням атомів Ni відбувається упорядкування (стабілізація) структури, тобто атоми Ni покидають кристалографічну позицію 4a атомів Hf, яку частково займали.

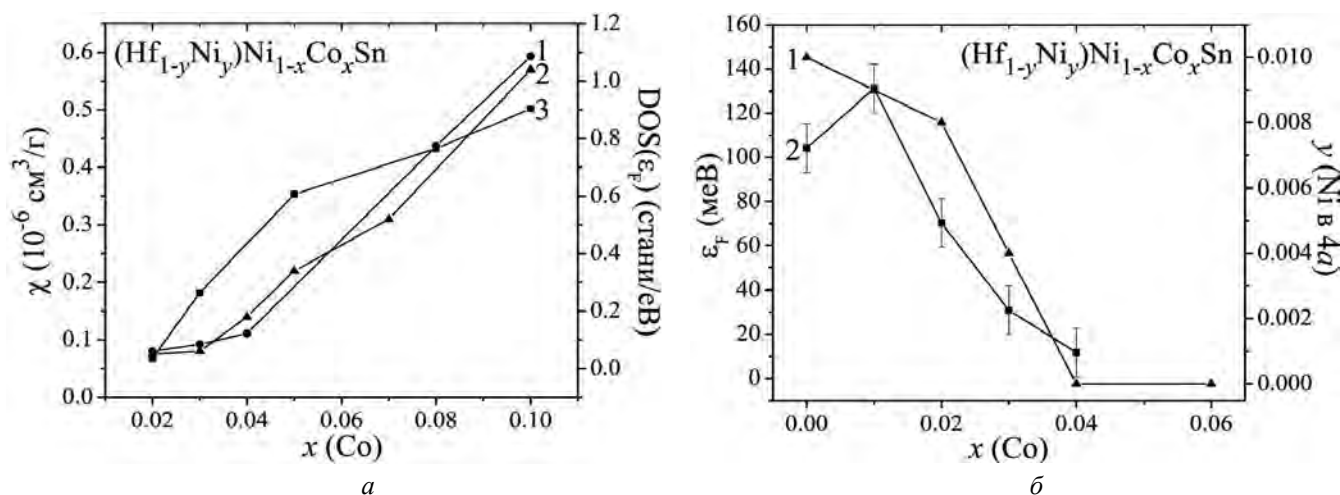


Рис. 2. Зміна DOS (1) та χ для упорядкованого (2) і неупорядкованого (3) варіантів структури (а) та зміна кількості атомів Ni у позиції 4a (1) та енергії Фермі $e_F(x)$ (2) (б) $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$

Такий процес істотно змінює ступінь компенсації напівпровідника (співвідношення акцепторів та донорів), адже процес заміщення атомів Ni на Co генерує дефекти акцепторної природи, а залишення атомами Ni позиції 4a зменшує кількість дефектів донорної природи. Зміна співвідношення кількості акцепторів та донорів призведе до зміни

положення рівня Фермі e_F (рис. 2, б). Оскільки $n\text{-HfNiSn}$ є напівпровідником електронного типу провідності, то уведення атомів Co призведе до дрейфу рівня Фермі від зони провідності до валентної зони, на що вказує зростання залежності $e_F(x)$ у діапазоні $x = 0 \div 0.01$. Після зміни типу

провідності основними носіями стають дірки і рівень Фермі e_F розташовується біля валентної зони. Уведення у такий напівпровідник акцепторів тепер збільшує концентрацію дірок та густину станів на рівні Фермі, а сам рівень Фермі наблизатиметься до валентної зони (спад залежності $e_F(x)$, якщо $x > 0.01$).

На рис. 3 наведена узагальнена модель електронної структури $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ для упорядкованого варіанта кристалічної структури. З наведених результатів видно, що у процесі введення атомів Co змінюються практично всі характеристики матеріалу, зокрема, ширина забороненої зони (заштрихована область), положення рівня Фермі e_F тощо.

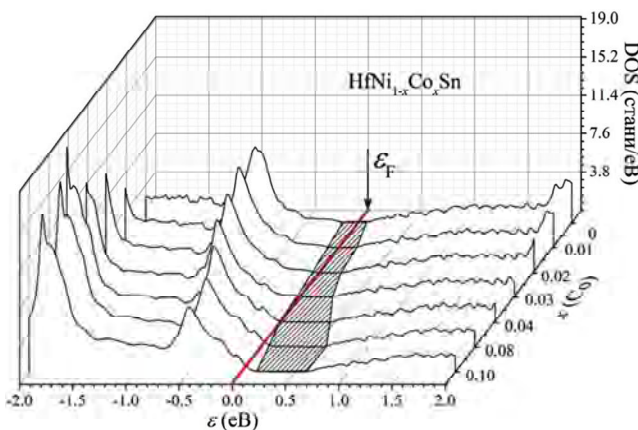


Рис. 3. Розрахунок густини електронних станів $\text{DOS HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$

Так, рівень Фермі e_F за результатами розрахунків повинен перетнути середину забороненої зони у районі концентрацій $x \approx 0.02$, а за концентрації $x \approx 0.04$ мав би зайти у валентну зону. Така прогнозована поведінка e_F , що зумовлена упорядкуванням структури $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, дає змогу передбачувати механізми провідності та прогнозувати поведінку кінетичних характеристик. Так, перебування рівня Фермі у забороненій зоні зумовить наявність на температурній залежності зміни значень питомого електроопору як високотемпературної активаційної ділянки, зумовленої збільшенням кількості носіїв електрики, так і низькотемпературної ділянки, пов'язаної зі стриб-

ковою провідністю по станах домішкової зони. Входження рівня Фермі у валентну зону змінює тип провідності, який тепер є металічним [6].

5. Дослідження кінетичних характеристик $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$

Температурні залежності питомого електроопору $\ln r(1/T)$ та коефіцієнта термо-ЕРС $a(1/T)$ для зразків $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, $x = 0 \div 0.30$ наведено на рис. 4. Бачимо, що залежності $\ln r(1/T)$ та $a(1/T)$ для $x = 0 \div 0.20$ є типовими для легованих та компенсованих напівпровідників з високо- та низькотемпературними активаційними ділянками, що вказує на наявність кількох активаційних механізмів провідності. Те, що на залежності $\ln r(1/T)$ для $x = 0.30$ активаційні ділянки відсутні, а значення питомого опору зростають зі збільшенням температури, вказує, що у проміжку $0.20 < x < 0.30$ рівень Фермі e_F зайшов у валентну зону. Наведена поведінка $\ln r(1/T)$ прогнозувалася розрахунками електронної структури. Водночас розрахунки прогнозували, що рівень Фермі e_F набагато швидше перетне валентну зону ($x \approx 0.04$). Така неузгодженість є свідченням того, що під час розрахунків електронної структури $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ урахування лише факту упорядкованості кристалічної структури не цілком відповідає реальному розташуванню атомів у кристалі. Додавання найменших концентрацій атомів Co, що генерує у кристалі дефекти акцепторної природи, мало би призвести до стрімкого збільшення значень питомого електроопору r як результат зменшення кількості вільних електронів, які захоплюються акцепторами. Однак експериментальні дослідження показали (рис. 5, а), що, наприклад, за $T = 80$ К значення $r(x)$ стрімко зменшується від $r_{x=0} = 1029.1$ мкОм·м до значення $r_{x=0.005} = 759.6$ мкОм·м та $r_{x=0.02} = 366.2$ мкОм·м. Натомість, на залежностях $r(x)$ за температури 160 К та вищих температур з'являються максимуми. Виникає запитання: а що є причиною такої нелогічної, на перший погляд, поведінки питомого опору $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$?

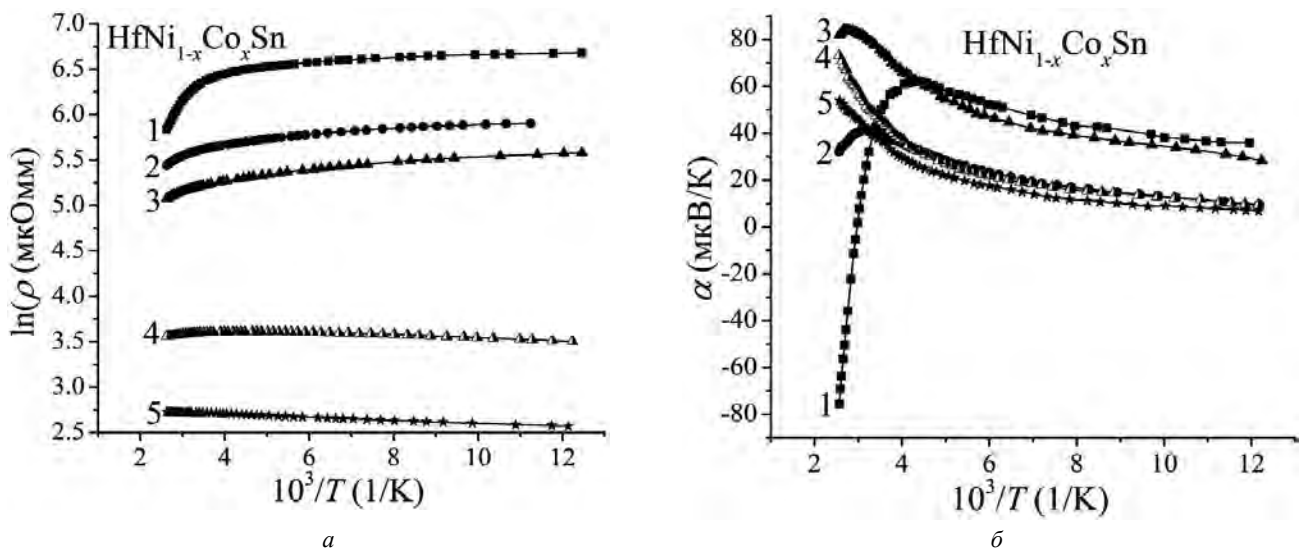


Рис. 4. Температурні залежності питомого електроопору r (а) та коефіцієнта термо-ЕРС α (б) $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ для різних значень x : 1 – 0.005; 2 – 0.02; 3 – 0.03; 4 – 0.10; 5 – 0.30

Для відповіді на це звернемося до температурних (рис. 4, б) та концентраційних (рис. 5, б) залежностей коефіцієнта термо-ЕРС α $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$. Від'ємні значення коефіцієнта термо-ЕРС α у n - HfNiSn показують, що електрони є основними носіями електрики, а отже, рівень Фермі розташовується біля зони провідності. Водночас за найменшої концентрації акцепторної домішки Co ($x = 0.005$) значення коефіцієнта термо-ЕРС стають

додатними. Так, значення коефіцієнта термо-ЕРС, наприклад, при 80 К, змінюються від $\alpha_{x=0} = -178.1 \text{ мкВК}^{-1}$ до $\alpha_{x=0.005} = 35.8 \text{ мкВК}^{-1}$ та $\alpha_{x=0.02} = 9.4 \text{ мкВК}^{-1}$, що вказує на зростання концентрації дірок з наближенням рівня Фермі до валентної зони. Тобто концентрація Co , $x = 0.005$ є достатньою, щоб змінити тип провідності, й тепер основними носіями електрики стають дірки.

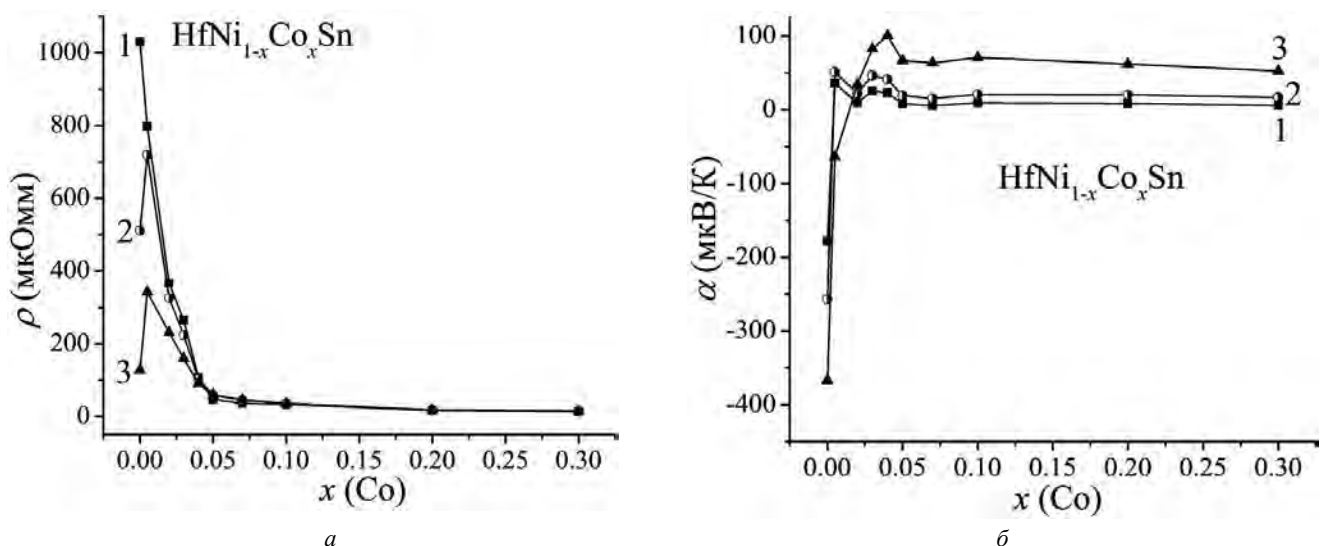


Рис. 5. Зміна значень питомого електроопору r (а) та коефіцієнта термо-ЕРС α (б) $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ за різних температур T : 1 – 80 К, 2 – 160 К, 3 – 380 К

Вище ми прогнозували збільшення значень $r(x)$ $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ як результат зменшення

кількості вільних електронів у межах одного типу провідності, у цьому випадку електронного. Однак

за концентрації $x = 0.005$ тип провідності став іншим, “перестрибнувши” концентрацію Co, за якої провідність визначали би електрони, а порівняння значень питомого опору є коректними у межах одного типу провідності.

Водночас збільшення значень $r(x)$ за вищих температур (рис. 5, а), наприклад, за $T = 160$ К від $r_{x=0} = 511.3$ мкОм·м до $r_{x=0.005} = 719.3$ мкОм·м є випадковим, оскільки провідність $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, якщо $x = 0$, визначають електрони, а за $x = 0.005$ – дірки. Додавання до напівпровідника діркового типу провідності ($\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$, $x = 0.005$) акцепторної домішки Co призводить до збільшення кількості вільних дірок та зростання густини станів на рівні Фермі, як передбачено розрахунками електронної структури і, як наслідок, до зменшення значень електроопору ($r_{x=0.02} = 325.9$ мкОм·м).

Із активаційних ділянок залежностей $\ln r(1/T)$ обчислено значення енергій активації з рівня Фермі e_F на рівень протікання зони провідності e_1^r та стрибки електронів e_3^r по станах з енергіями, близькими до e_F , а з активаційних ділянок залежностей $a(1/T)$ – значення енергій активації e_1^a

та e_3^a , що дають, відповідно, значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій та дрібно-масштабної флуктуації легованого та компенсованого напівпровідника (рис. 6).

Як можна бачити з рис. 6, а, значення енергій активації з рівня Фермі у зону неперервних енергій для $x = 0$ та $x = 0.005$ є близьким ($e_1^r(x = 0) = 81.3$ меВ і $e_1^r(x = 0.005) = 79.7$ меВ), однак фізична суть цих значень принципово різна. Так, якщо $x = 0$, значення енергій e_1^r дає енергетичну щілину між рівнем Фермі e_F та краєм зони провідності, а у випадку $x = 0.005$ – між рівнем Фермі та краєм валентної зони. Коректніше було б не з’єднувати на залежності $e_1^r(x)$ значення для $x = 0$ та $x = 0.005$. З рис. 6, а видно, що уведення у напівпровідник діркового типу провідності $\text{HfNi}_{0.995}\text{Co}_{0.005}\text{Sn}$ акцепторної домішки Co супроводжується зменшенням енергетичної щілини між краєм валентної зони та положенням рівня Фермі e_F у забороненій зоні. Так, значення енергій активації e_1^r для $x = 0.10$ та $x = 0.20$ становлять 4.9 меВ та 0.3 меВ, відповідно. Відсутність активації за $x = 0.30$ показує, що рівень Фермі зайшов у валентну зону.

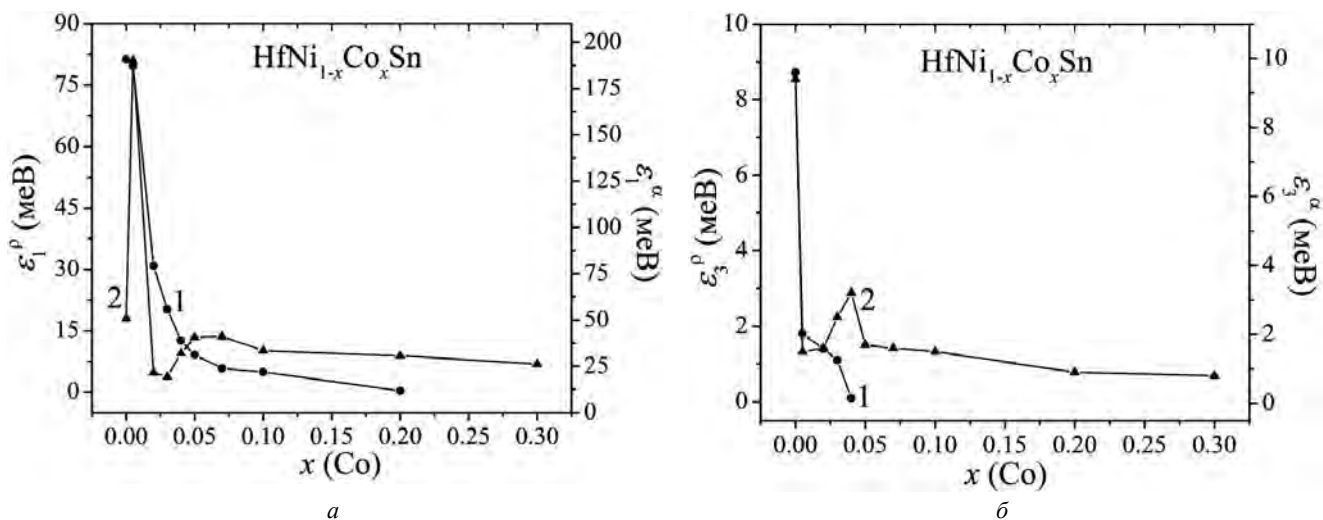


Рис. 6. Зміна значень енергій активації e_1^r (1) і e_1^a (2) (а) та e_3^r (1) і e_3^a (б) $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$

Цікавим видається такий факт. Якщо уведення атомів Co у сполуку HfNiSn відбувається за лінійним законом, то за таким самим законом збільшується кількість акцепторів у кристалі. За умови незмінності

кількості неконтрольованих донорів ступінь компенсації напівпровідника (співвідношення акцепторів і донорів) мав би змінюватися також за таким самим законом, що визначає швидкість дрейфу рівня Фермі

e_F до валентної зони. Однак, як випливає з рис. 6, а, швидкість зміни положення рівня Фермі відносно краю валентної зони близька до гіперболічної: у діапазоні концентрацій $x = 0.02 \div 0.05$ вона набагато більша, ніж у діапазоні $x = 0.05 \div 0.20$. Така нелінійна залежність засвідчує, що у реальному кристалі $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ співвідношення кількості акцепторів та донорів змінюється не за лінійним законом. З цього випливає, що у кристалі відбувається генерування структурних дефектів донорної природи, які не враховані під час розрахунку електронної структури. Такі дефекти, як показано в [2], виникають у результаті часткового зайняття атомами Sn позиції атомів Ni. Генерування донорів за зазначеним механізмом є причиною невідповідності розрахованої концентрації Co, коли рівень Фермі перетне середину забороненої зони і знайде у валентну зону. У цьому випадку поява донорів “гальмує” рух рівня Фермі у напрямі валентної зони.

Уведення у $n\text{-HfNiSn}$ акцепторної домішки Co очікувано супроводжується стрімким збільшенням ступеня компенсації, на що вказує стрімке збільшення значень амплітуди модуляції зон неперервних енергій $e_1^a(x)$ (рис. 6, а, крива 2). Однак, як ми вже говорили, якщо $x = 0.005$ у напівпровіднику змінюється тип основних носіїв струму, ними стають дірки, а тому додавання у напівпровідник p -типу акцепторів знижує ступінь його компенсації, про що свідчить стрімке зменшення значень $e_1^a(x)$ на ділянці $x = 0.005 \div 0.03$. Наявність зростання $e_1^a(x)$ на ділянці $x = 0.03 \div 0.07$, коли мали би генеруватися акцептори, показує, що у кристалі з’являються донори, що змінює співвідношення акцепторів та донорів. Таким механізмом генерування донорів, як показано в [2], є зайняття атомами Sn позиції атомів Ni. Необхідно зазначити, що концентрація генерованих акцепторів переважає концентрацію генерованих донорів, оскільки рівень Фермі e_F дрейфує до валентної зони. Окрім того, спостерігається також кореляція у поведінці значень амплітуди великомасштабної флуктуації $e_1^a(x)$ та глибини потенціальної ями

дрібномасштабної флуктуації $e_3^a(x)$, а також енергії активації e_1^r та стрибкової провідності e_3^r по станах з енергіями, близькими до енергії Фермі e_F (рис. 6, б).

Висновки. Отже, дослідження структурних, енергетичних, магнітних та кінетичних характеристик термометричного матеріалу $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ дало змогу встановити складний механізм структурних змін, які призводять до стабілізації (упорядкування) кристалічної структури, що, своєю чергою, забезпечує стабільність термометричних характеристик. Можемо стверджувати, що отриманий напівпровідниковий твердий розчин є перспективним термометричним матеріалом, зокрема, для виготовлення на його основі чутливих елементів термометрів опору та вітки термопар для роботи у температурному діапазоні (1,7 ÷ 1600 K) зі стабільними та відтворюваними характеристиками.

1. Температурные измерения / Геращенко О. А., Гордов А. Н., Еремينا А. К., Лах В. И., Луцук Я. Т., Пуцьло В. И., Стаднык Б. И., Ярышев Н. А. – К.: Наукова думка, 1989, 704. 2. Romaka V. A., Rogl P., Stadnyk Yu. V., Romaka V. V., Hlil E. K., Krayovsky V. Ya., Horyn A. M. Features of the Conduction Mechanisms of the $n\text{-HfNiSn}$ Semiconductor Heavily Doped with the Co Acceptor Impurity // *Semiconductors*. – 2012. – Vol. 46. – № 9. – P. 1106–1113. 3. 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; 4. 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. 5. Moruzzi V. L., Janak J. F., Williams A. R. *Calculated electronic properties of metals*. – NY, Pergamon Press, 1978. – 348 p. 6. Ромака В. А., Ромака В. В., Стадник Ю. В. *Интерметалічні напівпровідники: властивості та застосування*. – Л.: Видавництво Львівської політехніки, 2011. – 488 с.