

*Не шумними та галасливими фразами,
а тихою, невтомною працею...*

Митрополит Андрей Шептицький

ПЕРЕДМОВА

Амбітне завдання – отримати лінійку термочутливих матеріалів та чутливих елементів термоперетворювачів на основі фаз пів-Гейслера, характеристики яких не лише відповідають кращим світовим аналогам, але за низкою показників переважають їх – досягнута, а наведені нижче результати наукових досліджень наочно це демонструють. Результати наших досліджень визнані світовою науковою спільнотою як пріоритетні при дослідженні особливостей кристалічної та електронної структур, кінетичних, енергетичних та магнітних характеристик напівпровідникових термочутливих матеріалів на основі фаз пів-Гейслера [1–205]. Яким довгим буде успішне конкурування з провідними світовими науковими лабораторіями?

З огляду на об'єктивні обставини стосовно місця та ролі науки в Україні як єдиного джерела інновацій, що власне і є джерелом розвитку сучасної держави, на втрачені наукові школи та традиції, деградацію науки, а особливо у вищій школі, рівень якої має задавати рівень викладання та фаховість випускників університетів, на критично низьку кваліфікацію «функціонерів від науки» на усіх управлінських рівнях, на нас чекають важкі часи. В науці, як у спорті, або ти лідер і чемпіон, або – десь там...

Ми горді з того, що саме в *Україні започатковано* у 80-х роках минулого століття системне дослідження напівпровідникових термочутливих матеріалів на основі фаз пів-Гейслера за ініціативи проф. *Р.В. Сколоздри* (ЛНУ ім. І. Франка). Його починання знайшли підтримку як тодішнього керівництва університету в особі проректора з наукової роботи проф. *Є.І. Гладішевського*, який ініціював створення лабораторії фізичних досліджень інтерметалічних сполук, так і з боку академіка НАН України *Л.І. Анатичука*, керівника та засновника Міжнародної термоелектричної академії (м. Чернівці). До слова, особливу шану та добру пам'ять висловлюємо *Ю.К. Гореленкові* – творцю унікальної лабораторії фізичних досліджень, стараннями та вмінням якого отримано ліву частину результатів з дослідження термочутливих матеріалів на основі фаз пів-Гейслера.

До отриманих у Львові у 80-х роках минулого століття нових термочутливих матеріалів на основі фаз пів-Гейслера виявили цікавість науковці Франції, Японії, Австрії, Канади, Німеччини, США, Польщі тощо. Адже легування базових напівпровідників, зокрема, $TiNiSn$, $ZrNiSn$, $HfNiSn$, $TiCoSb$, $VFeSb$, $ZrCoSb$ та $RNiSb$ (R – рідкісноземельний метал) акцепторними і/або донорними домішками дозволяє керувати положенням рівня Фермі ϵ_F , змінюючи значення електроопору, коефіцієнтів термо-ерс та теплопровідності.

Однак, не дивлячись на масштабність та інтенсивність досліджень фаз пів-Гейслера у провідних світових наукових центрах [206–426], науковцям тривалий

час *не вдавалося* сформулювати підходи для встановлення залежностей фізичних властивостей досліджуваних матеріалів від їхніх структурних особливостей та прогнозовано отримувати нові матеріали з кращими характеристиками. Це зумовлено комплексністю проблеми, розв'язання якої вимагає вміння одночасно отримувати та інтерпретувати результати досліджень, які лежать на *стиках* наук, від кристалохімії, методів дослідження кристалічної та електронної структури напівпровідників, неупорядкованих систем до фізичного матеріалознавства.

На заводі впровадження цих матеріалів виникли проблеми на етапі оптимізації кінетичних характеристик шляхом легування базової сполуки, що супроводжувалося непередбачуваним генеруванням дефектів, які змінювали властивості матеріалу. Наприклад, при легуванні n -ZrNiSn акцепторами (Cr, Mn, Fe, Co), уведеними у структуру шляхом заміщення атомів Ni, з'явилися донори невідомого походження. Логічним було генерування у $ZrNi_{1-x}M_xSn$ лише акцепторів, оскільки у Ni більше $3d$ -електронів, ніж у Cr, Mn, Fe та Co. Дослідження також встановили, що концентрація донорів у $ZrNi_{1-x}M_xSn$ росте поряд із збільшенням числа акцепторів. Але що є джерелом донорів?

Легування базових напівпровідників в інший спосіб, зокрема, атомами рідкісноземельних металів R, уведеними у структуру шляхом заміщення атомів Ti, Zr та Hf, очікувано генерувало у кристалі структурні дефекти акцепторної природи, оскільки число $3d$ -електронів в усіх атомах рідкісноземельних металів є меншим, ніж у перехідних металах. При цьому знак коефіцієнта термо-ерс у повній відповідності до законів фізики завжди змінювався з від'ємного на додатний. Однак виявилось, що при збільшенні концентрації рідкісноземельного металу швидкість руху рівня Фермі ϵ_F від дна зони провідності до стелі валентної зони є набагато повільнішою, ніж передбачають розрахунки електронної структури за умови, що у кристалі генеруються лише акцептори. Оскільки положення рівня Фермі ϵ_F визначає співвідношення концентрацій акцепторів та донорів (ступінь компенсації), то «гальмувати» рівень Фермі ϵ_F у його русі до валентної зони ϵ_V може лише поява вільних електронів невідомого походження, які компенсують акцептори і концентрація яких росте одночасно зі збільшенням числа акцепторів. І знову постає питання, що є джерелом донорів?

І при третьому способі легування, зокрема, n -TiNiSn, n -ZrNiSn та n -HfNiSn атомами Ga, In та Al, уведеними у структуру шляхом заміщення атомів Sn, у кристалі генерувалися як структурні дефекти акцепторної природи (Sn володіє більшим числом p -електронів), так і донорної природи невідомого походження, концентрація яких зростала при збільшенні вмісту домішкових атомів.

Аналізуючи як власні результати досліджень фаз пів-Гейслера, так і отримані у провідних світових наукових центрах, ми прийшли до висновку, що наші знання про особливості структури сполук TiNiSn, ZrNiSn, HfNiSn, TiCoSb, VFeSb, ZrCoSb та RNiSb (R – рідкісноземельний метал) є далеко неповними [1]. Це змусило нас детальніше дослідити особливості просторового розташування атомів у кристалічній структурі згаданих сполук (або їхньої відсутності – вакансії), використовуючи найсучасніше обладнання структурних досліджень та методи розрахунку кристалічної структури.

Ми звернули увагу на те, що зразки сполук на основі фаз пів-Гейслера синтезують шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів з подальшим охолодженням розплаву. У свою чергу, сер *H. Mott*, класифікуючи матеріали [427, 428], наводить зокрема, два методи отримання аморфних твердих тіл: 1) конденсація із газової фази (напилення на підкладку); 2) охолодження із розплаву. Отже, формально, лише за ознакою *H. Mott*, при синтезі зразки фаз пів-Гейслера *à priori* повинні містити значні локальні структурні неупорядкування. Окрім того, оптимізація кінетичних характеристик шляхом контрольованого легування базового напівпровідника акцепторними і/або донорними домішками додатково генерує структурні дефекти донорної, акцепторної чи нейтральної природи, а в забороненій зоні з'являються відповідні енергетичні стани, які і визначають його властивості [427–439].

Отже, синтез фаз пів-Гейслера та твердих розчинів заміщення на їхній основі (термочутливих матеріалів) супроводжується реалізацією кількох способів отримання частково неупорядкованих кристалічних структур (локальна аморфізація). Це – швидке охолодження після розплаву та сильне легування домішковими атомами. Отриманий таким способом термочутливий матеріал містить значні локальні структурні неупорядкування і є сильнолегованим та сильнокомпенсованим напівпровідником (СЛСКН) [437].

З іншого боку, *Б.І. Шкловський* та *А.Л. Ефрос* показали, що за наявності значного числа різних заряджених дефектів у напівпровіднику, розташування яких носить флуктуаційний характер, радикально змінюється його електронна структура, що приводить до флуктуації потенціального рельєфу і модуляції зон неперервних енергій [432, 433]. За низьких температур сильно легований кристалічний напівпровідник – це *неупорядкована система*, яка нагадує аморфні системи. Електрон у такій неупорядкованій системі розглядається не у періодичному полі кристала, а у хаотичному полі дефектів, причому потенціальну енергію такого поля не можна вважати малою.

Саме розуміння природи структурних неупорядкувань фаз пів-Гейслера, а також неупорядкувань, спричинених флуктуаціями значних концентрацій заряджених домішок, дозволило нам використати, а згодом і розвинути підходи фізики СЛСКН. Ми вважаємо, що ключем нашого успіху у дослідженні фаз пів-Гейслера є запровадження підходів фізики СЛСКН для розуміння їхніх властивостей, зокрема, електронної структури, яку отримують розрахунковим шляхом, використовуючи знання про кристалічну структуру напівпровідника.

Системні та комплексні дослідження напівпровідникових твердих розчинів на основі фаз пів-Гейслера із залученням науковців та можливостей провідних світових дослідницьких центрів дозволили нам встановити природу та механізми генерування структурних дефектів при легуванні базового напівпровідника. Зокрема показано, яким чином можна врахувати генерування донорів при оптимізації електрокінетичних характеристик термочутливого матеріалу шляхом легування напівпровідника електронного типу провідності акцепторами.

Висновок про одночасне генерування у структурі термочутливого матеріалу донорно-акцепторних пар, будучи спочатку результатом формальних

математичних розрахунків, містить глибоку фізичну сутність, оскільки забезпечує *принципи* електронейтральності та стійкості структури матеріалу.

Подальшого розвитку набув метод оптимізації моделі кристалічної структури на основі результатів розрахунку електронного спектру та фізичних властивостей термочутливих матеріалів [1]. Адже відомо, що точність структурних досліджень при використанні рентгенівських методів [440] не дозволяє встановити кількість атомів, наприклад, Sn чи Ga, що знаходяться у кристалографічній позиції Sn (4b) структури $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$. У той же час, саме інформація такого характеру про структуру термочутливого матеріалу є вичерпною для побудови його адекватної електронної структури, що, у свою чергу, дозволить моделювати електронну структуру та оптимізувати кінетичні характеристики матеріалу у відповідності до технічного завдання.

Для вирішення даної проблеми нами було розроблено наступний алгоритм досліджень. Спочатку проводяться розрахунки розподілу густини електронних станів (DOS) практично для всіх варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки термочутливого матеріалу, так і ступеню зайнятості всіх позицій власними і/або чужими атомами, а також за наявності у них вакансій. Першою ітерацією є співставлення результатів розрахунку електронної структури з результатами електрофізичних та гальваноманітних досліджень, що дозволяє звузити варіантність комірок Вігнера-Зейтца, яка будується в оберненому просторі на основі елементарної комірки кристалічної речовини.

Далі, володіючи експериментальними результатами швидкості дрейфу рівня Фермі ϵ_F як енергії активації ϵ_1^{ρ} з рівня Фермі ϵ_F на рівень протікання зони неперервних енергій, шляхом розрахунку електронної структури шукають варіант просторового розташування атомів в оберненому просторі (варіант комірки Вігнера-Зейтца), за якого розрахована швидкість руху рівня Фермі ϵ_F співпадає з експериментально визначеною ϵ_1^{ρ} з температурних залежностей питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$.

Запропонований підхід виявився потужним механізмом моделювання та прогнозування фізичних властивостей досліджуваних об'єктів. Це також мало важливе значення для розуміння фізичних процесів у напівпровідниках та дозволило експериментально підтвердити положення теорії сильнолегованих та компенсованих напівпровідників, які були схвально оцінені проф. *Б.І. Шкловським*, одним з авторів цієї теорії. Зокрема, було запропоновано інше трактування як природи, так і суті чисельних значень енергій активації ϵ_1^{α} та ϵ_3^{α} , визначених з активаційних ділянок температурних залежностей коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$, значення яких пропорційні відповідно амплітуді модуляції зон неперервних енергій та дрібномасштабній флуктуації СЛСКН.

Це дозволило розробити фізичні принципи оптимізації характеристик фаз пів-Гейслера для отримання нових ефективних термочутливих матеріалів. На основі проведених досліджень вперше вдалося сформулювати умови одержання максимальних значень коефіцієнта термоелектричної потужності термочутливих елементів, що є основою термоелектричних генераторів струму і дозволяє зробити перетворення теплової енергії в електричну економічно доцільним.

Подальшого розвитку набули підходи для моделювання та отримання нових термометричних матеріалів для чутливих елементів термоелектричних та електрорезистивних перетворювачів температури з високими значеннями коефіцієнта термо-ерс, питомого електроопору, розширено температурний діапазон їхнього використання та мінімізовано вплив зовнішнього магнітного поля на характеристики засобів вимірювання температури.

У монографії узагальнено виключно наші наукові результати, опубліковані у періодичних міжнародних фахових виданнях. Однак, життя триває, а теза класика «*про невичерпність електрона*» спонукає продовжувати дослідження та покращувати характеристики термочутливих матеріалів на основі фаз пів-Гейслера. Зокрема, підвищувати ефективність перетворення теплової енергії в електричну. Як доказ, ми наводимо останні результати наукових досліджень напівпровідникового термочутливого матеріалу на основі твердого розчину $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, які лише готуємо для опублікування. Життя та дослідження тривають...

При завершенні, але не в останню чергу, висловлюємо подяку за плідну співпрацю нашим колегам з провідних наукових центрів: проф. **П.-Ф. Роглю** (*P-F. Rogl*), проф. **А. Гриціву** та д-р **Г. Рогль** (*G. Rogl*) – Віденський класичний університет (Австрія), проф. **Е. Бауеру** (*E. Bauer*) – Віденський технічний університет (Австрія), проф. **Д. Фрушарту** (*D. Fruchart*) – Інститут Неєля Національного центру наукових досліджень (CNRS) (м. Гренобль, Франція); проф. **Е.К. Хлілю** (*E.K. Hlil*) – університет ім. Дж. Фур'є (м. Гренобль, Франція), проф. **Д. Качаровському** (*D. Kaczorowski*) – Інститут низьких температур та структурних досліджень ім. В. Тшебетовського ПАН (м. Вроцлав, Польща), проф. **Я. Тоболі** (*J. Tobola*) – Науково-технологічний університет Гірничо-металургійної академії (м. Краків, Польща); проф. **М.Г. Шеляпіній** з Інституту фізики ім. В.А. Фока Санкт-Петербурзького державного університету (м. Санкт-Петербург, Росія).

За дорученням авторів,

Володимир Ромака, грудень 2019 р.