ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА…… 9
ВСТУП…… 15
Розділ 1. Кристалічна структура, дефекти та методи їхнього дослідження інтерметалічних напівпровідників…… 29
1.1. Точкові дефекти кристалічних напівпровідників…….. 29
1.2. Дислокації як порушення одновимірної та двовимірної ґратки…… 40
1.3. Порядок та неупорядкування у кристалах…….. 47
1.3.1. Поняття ідеального просторового порядку та деякі види неупорядкувань…….. 47
1.3.2. Ближній та дальній порядок…… 51
1.3.3. Топологічні неупорядкування…… 53
1.4. Визначення параметрів кристалічної структури напівпровідників…….. 59
1.4.1. Інтерференція рентгенівських променів, розсіяних кристалами….. 59
1.4.2. Врахування поправок при інтерференції рентгенівських променів, розсіяних кристалами…….. 62
1.4.3. Методи дослідження кристалічної структури напівпровідників….. 64
1.4.4. Джерела похибок при визначенні міжплощинних відстаней…… 65
1.4.5. Методи підвищення точності визначення параметрів кристалічних напівпровідників…… 66
1.4.6. Рентгенівський фазовий аналіз…… 67
1.4.6.1. Якісний фазовий аналіз…… 67
1.4.6.2. Кількісний фазовий аналіз…….. 68
1.4.6.3. Похибки кількісного фазового аналізу…….. 70
1.4.7. Рентгенографічні дослідження структурних змін кристалічних речовин…… 71
1.4.8. Використання дифракції електронів та нейтронів для дослідження кристалічних напівпровідників…… 72
1.5. Атомні функції розподілу…….. 73
1.6. Неупорядкування у сітці зв'язків…….. 76
Розділ 2. Особливості розрахунку розподілу електронної густини та зонного спектра напівпровідників…… 81
2.1. Основний стан багатоелектронної системи…… 82
2.2. Основні елементи теорія функціоналу електронної густини…… 84
2.3. Рівняння Хартрі–Фока та X_a -наближення Слетера…….. 86
2.4. Побудова кристалічних потенціалів. Наближення комірок (МТ-наближення) для потенціалу…… 90
2.5. Методи розрахунку структури енергетичних зон у кристалі…… 93
Розділ 3. Окремі аспекти фізики сильнолегованих та сильнокомпенсованих напівпровідників…… 101
3.1. Структура одиничних домішкових станів…….. 101
3.1.1. Дрібні домішки…… 101
3.1.2. Домішкові рівні поблизу невиродженої зони…….. 103
3.1.3. Домішкові рівні поблизу точки виродження зон…….. 105
3.2. Локалізація електронних станів…… 108
3.2.1. Вузькі зони і перехід Мотта…….. 109
3.2.2. Перехід Андерсона…… 112
3.3. Структура домішкової зони слаболегованих напівпровідників…… 116
3.3.1. Умови сильного і слабого легування напівпровідників…… 116

3.3.2. Домішкова зона у випадку малого ступеня компенсації…… 118
3.3.3. Домішкова зона у випадку високого ступеня компенсації…….. 122
3.4. Провідність напівпровідників. Стрибкова провідність…….. 125
3.4.1. Окремі експериментальні результати…… 125
3.4.2. Енергія активації стрибкової провідності…… 132
3.4.3. Енергії активації e_1 та e_3 за сильної компенсації…… 134
3.4.4. Стрибкова провідність зі змінною довжиною стрибка…….. 136
3.5. Вплив кореляційних ефектів на густину станів та стрибкову провідність…….. 140
3.5.1. Кулонівська щілина в густині станів…… 140
3.6. Сильнолеговані напівпровідники…… 143
3.6.1. Стани електронів у сильнолегованих напівпровідниках. Лінійне екранування…….. 144
3.6.2. Густина станів поблизу зони провідності…… 147
3.7. Сильнолеговані та сильнокомпенсовані напівпровідники…… 148
3.7.1. Некорельований розподіл домішок…….. 148
3.7.2. Корельований розподіл домішок…….. 152
3.7.3. Кінетичні властивості СЛКН…….. 154
3.7.4. Повністю компенсований напівпровідник…… 156
Розділ 4. Кристалічна та електронна структури, властивості інтерметалічного напівпровідника *n*-ZrNiSn та їхня трансформація у твердих розчинах заміщення…… 161
4.1. Дослідження кристалічної структури сполуки ZrNiSn…… 161
4.1.2. Дослідження розподілу густини станів сполуки ZrNiSn…… 167
4.1.3. Природа хімічного зв'язку у сполуці ZrNiSn…….. 174
4.1.4. Дослідження електрофізичних та магнітних властивостей *n*-ZrNiSn…… 177
4.1.5. Дослідження коефіцієнта термоелектричної потужності *n*-ZrNiSn…… 178
4.2. Легування напівпровідника *n*-ZrNiSn атомами рідкісноземельних металів (R)…… 179
4.2.1. Твердий розчин заміщення $Zr_{1-x}Y_xNiSn$…… 181
4.2.1.1. Дослідження кристалічної структури $Zr_{1-x}Y_xNiSn$…… 182
4.2.1.2. Дослідження розподілу густини станів $Zr_{1-x}Y_xNiSn$…… 186
4.2.1.3. Дослідження електрофізичних та магнітних властивостей $Zr_{1-x}Y_xNiSn$…… 193
4.2.1.4. Дослідження коефіцієнта термоелектричної потужності $Zr_{1-x}Y_xNiSn$…… 199
4.2.2. Твердий розчин заміщення $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$…….. 201
4.2.2.1. Дослідження кристалічної структури $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$…… 201
4.2.2.2. Дослідження розподілу густини станів $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$…… 202
4.2.2.3. Дослідження електрофізичних та магнітних властивостей $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$…… 204
4.2.2.4. Дослідження коефіцієнта термоелектричної потужності $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$…….. 208
4.2.3. Твердий розчин заміщення $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$…….. 209
4.2.3.1. Дослідження кристалічної структури $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$…….. 209
4.2.3.2. Дослідження розподілу густини станів $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$…… 212
4.2.3.3. Дослідження електрофізичних та магнітних властивостей $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$…… 214
4.2.4. Твердий розчин заміщення $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$……..… 219

4.2.4.1. Дослідження кристалічної структури $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$…….. 219
4.2.4.2. Дослідження розподілу густини станів $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$…… 221
4.2.4.3. Дослідження електрофізичних та магнітних властивостей $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$…… 223
4.2.5. Твердий розчин заміщення $Zr_{1-x}Er_xNiSn$……... 228
4.2.5.1. Дослідження кристалічної структури $Zr_{1-x}Er_xNiSn$…… 228
4.2.5.2. Дослідження розподілу густини станів $Zr_{1-x}Er_xNiSn$……. 230
4.2.5.3. Дослідження електрофізичних та магнітних властивостей $Zr_{1-x}Er_xNiSn$…… 233
4.2.6. Твердий розчин заміщення $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$…… 237
4.2.6.1. Дослідження кристалічної структури $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$…….. 237
4.2.6.2. Дослідження розподілу густини станів $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$…… 239
4.2.7. Твердий розчин заміщення $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$…….. 243
4.2.7.1. Дослідження кристалічної структури $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$…… 243
4.2.7.2. Дослідження розподілу густини станів $Zr_{1-x}Lu_xNiSn$…… 244
4.2.8. Твердий розчин заміщення $Zr_{1-x}Nd_xNiSn$…….. 247
4.2.8.1. Дослідження кристалічної структури $Zr_{1-x}Nd_xNiSn$…….. 247
4.2.8.2. Дослідження розподілу густини станів $Zr_{1-x}Nd_xNiSn$…….. 248
4.2.9. Критерій розчинності атомів рідкісноземельних металів у кристалічній структурі ZrNiSn…… 250
4.3. Легування напівпровідника *n*-ZrNiSn атомами In та Sb…… 253
4.3.1. Твердий розчин заміщення $ZrNiSn_{1-x}In_x$…… 254
4.3.1.1. Дослідження кристалічної структури $ZrNiSn_{1-x}In_x$…… 254
4.3.1.2. Дослідження розподілу густини станів $ZrNiSn_{1-x}In_x$…… 255
4.3.1.3. Дослідження електрофізичних та магнітних властивостей $ZrNiSn_{1-x}In_x$…… 257
4.3.1.4. Визначення параметрів повністю компенсованого напівпровідника на прикладі твердого розчину $ZrNiSn_{1-x}In_x$…… 264
4.3.1.5. Дослідження коефіцієнта термоелектричної потужності $ZrNiSn_{1-x}In_x$…… 267
4.3.2. Твердий розчин заміщення $ZrNiSn_{1-x}Sb_x$…….. 268
4.3.2.1. Дослідження кристалічної структури $ZrNiSn_{1-x}Sb_x$……... 268
4.3.2.2. Дослідження розподілу густини станів $ZrNiSn_{1-x}Sb_x$…… 269
4.3.2.3. Дослідження електрофізичних властивостей $ZrNiSn_{1-x}Sb_x$…… 270
4.3.2.4. Дослідження коефіцієнта термоелектричної потужності $ZrNiSn_{1-x}Sb_x$…….. 273
4.4. Легування напівпровідника *n*-ZrNiSn атомами 3*d*-металів: M = Cr, Mn, Fe, Co, Cu…….. 273
4.4.1. Твердий розчин заміщення $ZrNi_{1-x}Cr_xSn$…….. 274
4.4.1.1. Дослідження кристалічної структури $ZrNi_{1-x}Cr_xSn$…… 274
4.4.1.2. Дослідження розподілу густини станів $ZrNi_{1-x}Cr_xSn$ 274
4.4.1.3. Дослідження електрофізичних властивостей $ZrNi_{1-x}Cr_xSn$…… 275
4.4.1.4. Дослідження коефіцієнта термоелектричної потужності $ZrNi_{1-x}Cr_xSn$…… 276
4.4.2. Твердий розчин заміщення $ZrNi_{1-x}Mn_xSn$…….. 277
4.4.2.1. Дослідження кристалічної структури $ZrNi_{1-x}Mn_xSn$…….. 277
4.4.2.2. Дослідження розподілу густини станів $ZrNi_{1-x}Mn_xSn$…… 278
4.4.2.3. Дослідження електрофізичних та магнітних властивостей $ZrNi_{1-x}Mn_xSn$…… 279

4.4.2.4. Дослідження коефіцієнта термоелектричної потужності $ZrNi_{1-x}Mn_xSn$…….. 285
4.4.3. Твердий розчин заміщення $ZrNi_{1-x}Fe_xSn$…….. 286
4.4.3.1. Дослідження кристалічної структури $ZrNi_{1-x}Fe_xSn$…… 286
4.4.3.2. Дослідження розподілу густини станів $ZrNi_{1-x}Fe_xSn$……. 289
4.4.3.3. Дослідження електрофізичних та магнітних властивостей $ZrNi_{1-x}Fe_xSn$…… 290
4.4.3.4. Дослідження коефіцієнта термоелектричної потужності $ZrNi_{1-x}Fe_xSn$…… 296
4.4.4. Твердий розчин заміщення $ZrNi_{1-x}Co_xSn$…….. 297
4.4.4.1. Дослідження кристалічної структури $ZrNi_{1-x}Co_xSn$……. 297
4.4.4.2. Дослідження розподілу густини станів $ZrNi_{1-x}Co_xSn$…… 298
4.4.4.3. Дослідження електрофізичних та магнітних властивостей $ZrNi_{1-x}Co_xSn$…… 300
4.4.4.4. Дослідження коефіцієнта термоелектричної потужності $ZrNi_{1-x}Co_xSn$…… 308
4.4.5. Твердий розчин заміщення $ZrNi_{1-x}Cu_xSn$…… 309
4.4.5.1. Дослідження кристалічної структури $ZrNi_{1-x}Cu_xSn$…….. 309
4.4.5.2. Дослідження розподілу густини станів $ZrNi_{1-x}Cu_xSn$…… 310
4.4.5.3. Дослідження електрофізичних властивостей $ZrNi_{1-x}Cu_xSn$…… 310
4.4.5.4. Дослідження коефіцієнта термоелектричної потужності $ZrNi_{1-x}Cu_xSn$…….. 314
4.5. Легування напівпровідника *n*-ZrNiSn атомами 4*d*-металів: M = Nb, Mo…. 314
4.5.1. Твердий розчин заміщення $Zr_{1-x}Nb_xNiSn$…….. 315
4.5.1.1. Дослідження кристалічної структури $Zr_{1-x}Nb_xNiSn$……. 315
4.5.1.2. Дослідження розподілу густини станів $Zr_{1-x}Nb_xNiSn$…… 316
4.5.1.3. Дослідження електрофізичних та магнітних властивостей $Zr_{1-x}Nb_xNiSn$…… 319
4.5.1.4. Дослідження коефіцієнта термоелектричної потужності $Zr_{1-x}Nb_xNiSn$…… 321
4.5.2. Твердий розчин заміщення $Zr_{1-x}Mo_xNiSn$…… 321
4.5.2.1. Дослідження кристалічної структури $Zr_{1-x}Mo_xNiSn$…….. 321
4.5.2.2. Дослідження розподілу густини станів $Zr_{1-x}Mo_xNiSn$…… 322
4.5.2.3. Дослідження електрофізичних та магнітних властивостей $Zr_{1-x}Mo_xNiSn$…… 322
4.5.2.4. Дослідження коефіцієнта термоелектричної потужності $Zr_{1-x}Mo_xNiSn$…….. 324
Розділ 5. Кристалічна та електронна структури, властивості інтерметалічного напівпровідника *n*-TiNiSn та їхня трансформація у твердих розчинах заміщення…… 325
5.1. Кристалічна та електронна структури, властивості *n*-TiNiSn……... 326
5.1.1. Дослідження кристалічної структури сполуки TiNiSn……... 326
5.1.2. Дослідження розподілу густини станів сполуки TiNiSn…… 331
5.1.3. Дослідження електрофізичних та магнітних властивостей *n*-TiNiSn……... 336
5.1.4. Дослідження коефіцієнта термоелектричної потужності *n*-TiNiSn…… 341
5.2. Легування напівпровідника *n*-TiNiSn атомами рідкісноземельних металів (R)…….. 341
5.2.1. Твердий розчин заміщення $Ti_{1-x}Y_xNiSn$…… 342

5.2.1.1. Дослідження кристалічної структури $Ti_{1-x}Y_xNiSn$…… 342
5.2.1.2. Дослідження розподілу густини станів $Ti_{1-x}Y_xNiSn$…….. 343
5.2.1.3. Дослідження електрофізичних та магнітних властивостей $Ti_{1-x}Y_xNiSn$…….. 346
5.2.1.4. Дослідження коефіцієнта термоелектричної потужності $Ti_{1-x}Y_xNiSn$…… 351
5.2.2. Твердий розчин заміщення $Ti_{1-x}Sc_xNiSn$…….. 352
5.2.2.1. Дослідження кристалічної структури $Ti_{1-x}Sc_xNiSn$……... 352
5.2.2.2. Дослідження розподілу густини станів $Ti_{1-x}Sc_xNiSn$……. 353
5.2.2.3. Дослідження електрофізичних та магнітних властивостей $Ti_{1-x}Sc_xNiSn$…… 355
5.2.2.4. Дослідження коефіцієнта термоелектричної потужності $Ti_{1-x}Sc_xNiSn$…… 359
5.2.3. Твердий розчин заміщення $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$…… 359
5.2.3.1. Дослідження кристалічної структури $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$……... 359
5.2.3.2. Дослідження розподілу густини станів $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$…… 360
5.2.3.3. Дослідження електрофізичних та магнітних властивостей $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$…… 362
5.3. Твердий розчин заміщення $TiNiSn_{1-x}In_x$…….. 366
5.3.1. Дослідження кристалічної структури $TiNiSn_{1-x}In_x$…….. 366
5.3.2. Дослідження розподілу густини станів $TiNiSn_{1-x}In_x$……... 369
5.3.3. Дослідження електрофізичних та магнітних властивостей $TiNiSn_{1-x}In_x$…….. 372
5.3.4. Дослідження коефіцієнта термоелектричної потужності $TiNiSn_{1-x}In_x$…….. 377
5.4. Твердий розчин заміщення $TiNi_{1-x}Co_xSn$…….. 377
5.4.1. Дослідження кристалічної структури $TiNi_{1-x}Co_xSn$…….…… 377
5.4.2. Дослідження розподілу густини станів $TiNi_{1-x}Co_xSn$…….. 379
5.4.3. Дослідження електрофізичних властивостей $TiNi_{1-x}Co_xSn$…… 381
5.4.4. Дослідження коефіцієнта термоелектричної потужності $TiNi_{1-x}Co_xSn$…….. 388
5.5. Легування напівпровідника *n*-TiNiSn атомами V……..…. 389
5.5.1. Твердий розчин заміщення $Ti_{1-x}V_xNiSn$……..…... 390
5.5.1.1. Дослідження кристалічної структури $Ti_{1-x}V_xNiSn$…… 390
5.5.1.2. Дослідження розподілу густини станів $Ti_{1-x}V_xNiSn$……... 390
5.5.1.3. Дослідження електрофізичних властивостей $Ti_{1-x}V_xNiSn$… 392
5.5.1.4. Дослідження коефіцієнта термоелектричної потужності $Ti_{1-x}V_xNiSn$…… 393
5.5.2. Твердий розчин заміщення $TiNi_{1-x}V_xSn$……... 394
5.5.2.1. Дослідження кристалічної структури $TiNi_{1-x}V_xSn$…… 394
5.5.2.2. Дослідження розподілу густини станів $TiNi_{1-x}V_xSn$……... 396
5.5.2.3. Дослідження електрофізичних властивостей $TiNi_{1-x}V_xSn$…… 398
5.5.2.4. Дослідження коефіцієнта термоелектричної потужності $TiNi_{1-x}V_xSn$…… 403

Розділ 6. Кристалічна та електронна структури, властивості інтерметалічного напівпровідника *n*-HfNiSn та їхня трансформація у твердих розчинах заміщення…… 405
6.1. Кристалічна та електронна структури, властивості *n*-HfNiSn…….. 405
6.1.1. Дослідження кристалічної структури сполуки HfNiSn…….. 406
6.1.2. Дослідження розподілу густини станів сполуки HfNiSn……... 406

6.1.3. Дослідження електрофізичних та магнітних властивостей *n*-HfNiSn……..……..……..... 410
6.2. Твердий розчин заміщення $HfNiSn_{1-x}Sb_x$…… 412
6.2.1. Дослідження кристалічної структури $HfNiSn_{1-x}Sb_x$…… 412
6.2.2. Дослідження розподілу густини станів $HfNiSn_{1-x}Sb_x$…… 413
6.2.3. Дослідження електрофізичних та магнітних властивостей $HfNiSn_{1-x}Sb_x$……..……..……..... 414
6.2.4. Дослідження коефіцієнта термоелектричної потужності $HfNiSn_{1-x}Sb_x$……..……..……..... 416
6.3. Твердий розчин заміщення $HfNi_{1-x}Co_xSn$…… 417
6.3.1. Дослідження кристалічної структури $HfNi_{1-x}Co_xSn$…… 417
6.3.2. Дослідження розподілу густини станів $HfNi_{1-x}Co_xSn$…… 418
6.3.3. Дослідження електрофізичних властивостей $HfNi_{1-x}Co_xSn$…… 419
6.3.4. Дослідження коефіцієнта термоелектричної потужності $HfNi_{1-x}Co_xSn$……..……..……..... 422
Розділ 7. Кристалічна та електронна структури, властивості інтерметалічного напівпровідника *p*-TiCoSb та їхня трансформація у твердих розчинах заміщення……..…… 423
7.1. Кристалічна та електронна структури, властивості *p*-TiCoSb…….. 423
7.1.1. Дослідження кристалічної структури сполуки TiCoSb……..…… 424
7.1.2. Дослідження розподілу густини станів сполуки TiCoSb…… 425
7.1.3. Дослідження електрофізичних та магнітних властивостей *p*-TiCoSb……..……..…… 428
7.2. Твердий розчин заміщення $Ti_{1-x}V_xCoSb$……..…….. 432
7.2.1. Дослідження кристалічної структури $Ti_{1-x}V_xCoSb$…… 432
7.2.2. Дослідження розподілу густини станів $Ti_{1-x}V_xCoSb$……..…… 436
7.2.3. Дослідження електрофізичних та магнітних властивостей $Ti_{1-x}V_xCoSb$……..……..…… 439
7.2.4. Дослідження коефіцієнта термоелектричної потужності $Ti_{1-x}V_xCoSb$……..……..…… 444
7.3. Твердий розчин заміщення $TiCo_{1-x}Ni_xSb$……..……..... 445
7.3.1. Дослідження кристалічної структури $TiCo_{1-x}Ni_xSb$…… 445
7.3.2. Дослідження розподілу густини станів $TiCo_{1-x}Ni_xSb$……..... 449
7.3.3. Дослідження електрофізичних та магнітних властивостей $TiCo_{1-x}Ni_xSb$……..……..……..... 451
7.3.4. Дослідження коефіцієнта термоелектричної потужності $TiCo_{1-x}Ni_xSb$……..……..…… 455
7.4. Твердий розчин заміщення $TiCo_{1-x}Cu_xSb$……..……..... 457
7.4.1. Дослідження кристалічної структури $TiCo_{1-x}Ni_xSb$……..……. 457
7.4.2. Дослідження розподілу густини станів $TiCo_{1-x}Cu_xSb$……..…… 460
7.4.3. Дослідження електрофізичних та магнітних властивостей $TiCo_{1-x}Ni_xSb$……..……..……..... 462
7.4.4. Дослідження коефіцієнта термоелектричної потужності $TiCo_{1-x}Ni_xSb$……..……..…….. 465
Розділ 8. Реалізація термометричних елементів засобів вимірювання температури на основі інтерметалічних напівпровідників…….. 466
ПРИКІНЦЕВІ ЗАУВАЖЕННЯ……..……..……..……..…… 468
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ……..……..……..……..…… 470

Оксані Бодак, Роману Сколоздрі
та Ярославу Ярмолюку присвячується…

ПЕРЕДМОВА

Ми не поділяємо думку, що автори зазвичай пишуть передмови, щоб виправдатися перед майбутніми читачами за те, що їм не вдалося втілити свій задум на належному рівні…

Завдання, яке ми ставили перед собою, було ширшим, ніж просто аналіз останніх досягнень світових наукових центрів у дослідженні нових та перспективних *термоелектричних матеріалів для термоелементів енергоощадних термоелектричних генераторів струму*, а також *термометричних матеріалів для засобів вимірювання температури* на основі інтерметалічних сполук, які кристалізуються у структурному типі MgAgAs, мають назву *фаз напівгейслера* (*half-Heusler compounds*), і які, з легкої руки одного з авторів, названі **інтерметалічними напівпровідниками**. До слова, такий аналіз ми вже зробили, і результати його незабаром будуть опубліковані.

Наше завдання було іншим: на основі новітніх підходів фізики конденсованого стану та сучасних методів дослідження структури речовини та її електронного спектра створити адекватні підходи для розуміння фізичних процесів в інтерметалічних напівпровідниках, що дасть змогу інтерпретувати та прогнозувати як фізичні властивості, так і умови одержання перспективних термоелектричних та термометричних матеріалів з наперед заданими характеристиками. Завдання ускладнило те, що спільні підходи необхідно було створювати, ґрунтуючись на результатах наукових досліджень близьких, суміжних, але різних наук: сучасної фізики конденсованого стану, зокрема, фізики сильнолегованих напівпровідників та кристалохімії.

Системно досліджувати інтерметалічні напівпровідники почали у 1987 р. після опублікування у журналі “Письма в ЖЭТФ” статті “Диэлектризация вакансионных интерметаллических систем RNiSn, (R = Zr, Hf, Ti)” авторів: ***Н.Б. Брандта***, ***Р.В. Сколоздри*** та ін. [1]. Сьогодні інтерметалічні напівпровідники є визнаними у світі термоелектричними матеріалами, які характеризуються надзвичайно високою ефективністю перетворення теплової енергії на електричну (***С. Пун*** та ***Т. Тритт*** [2] у зразках на основі ZrNiSn, що є найбільш дослідженим інтерметалічним напівпровідником, отримали значення термоелектричної добротності: $ZT > 1{,}7$ при $T = 800$ К, яке є співмірним для сплавів Si-Ge ($Z = \frac{a^2 \times s}{k}$, де a – коефіцієнт термо-ЕРС; s – питома електропровідність; k – коефіцієнт теплопровідності матеріалу).

Головним принципом, яким ми керувалися та керуємося у роботі, є здоровий скептицизм, або, як його сформулював класик економічної теорії капіталізму – "піддавати все сумніву". Те, що такі підходи сьогодні є відсутніми, демонструє такий парадокс, який примушує піддавати сумніву багато загальноприйнятих уявлень теорії конденсованого стану, стимулює до вироблення нових підходів для опису як класичних кристалічних речовин, так і аморфних, а також кристалічних твердих тіл з наявною локальною аморфізацією, до яких саме належать інтерметалічні напівпровідники.

Так от, відомо, що структура аморфних кремнію та германію доволі точно відповідає моделі тетраедричного скла. Виникає доволі цікаве запитання: є ці матеріали напівпровідниками чи металами? Теоретична хімія дає дуже просту відповідь. Зразок – це єдина "молекула" з насиченими зв'язками, як це в алмазі. У кожного атома є по чотири сусіди, з якими він скріплений ковалентними зв'язками; останні містять якраз по два електрони. Оскільки на атом припадає по чотири електрони, то зв'язки є насиченими. При цьому є неістотним, чи володіє сукупність зв'язків, об'єднаних в одне ціле, трансляційною симетрією кристалічної ґратки. Для того, щоб видалити електрон з будь-якого зв'язку та перенести його у довільну віддалену точку, необхідна певна енергія. Тому така речовина повинна бути *напівпровідником*.

З іншого боку, з позицій теоретичної фізики, відсутність дальнього порядку розцінюється як факт, що робить цей матеріал *металом*. Насправді, кристалічні кремній та германій є напівпровідниками тому, що валентні електрони заповнюють всі блохівські стани у першій зоні Бріллюена оберненої ґратки. Відповідні хвильові функції можна розглядати як плоскі хвилі, що описують майже вільні електрони, які дифрагують на атомних псевдопотенціалах. Наявність заборонених зон у спектрі безпосередньо пов'язана в брегівською дифракцією цих хвиль на площинах кристалічної ґратки. Якщо відсутній дальній порядок, то відсутніми є кристалічні площини, брегівська дифракція, зони Бріллюена, а тому відсутня і заборонена зона. Так що речовина повинна бути *металом*.

Розуміння природи структурних непорядкувань інтерметалічних напівпровідників, а також неупорядкувань, викликаних флуктуаціями значних концентрацій заряджених домішок ($10^{19} \div 10^{21}$ см$^{-3}$), стало тим новим знанням, яке дало змогу авторам "перекинути місток" від фізики сильнолегованих напівпровідників до *сучасної* кристалохімії, знявши очевидні суперечності. Ми вибудували логічну систему дослідження, яка одночасно дає змогу оперувати такими категоріями, як зокрема *кристалічна структура* інтерметалічного напівпровідника та *неупорядкована* (*аморфна*) *система*. Це – не парадокс, це – ключ, за яким можна описати одні і ті самі процеси в інтерметалічних напівпровідниках, використовуючи формалізм кристалохімії та фізики сильнолегованих напівпровідників.

Логіка наших міркувань була такою. Відомо, що синтез інтерметалічних напівпровідників полягає у сплавленні шихти вихідних компонентів з подальшим, як правило, неконтрольованим охолодженням розплаву. ***Н. Мотт*** [3], класифікуючи матеріали, аналізував зокрема два методи отримання *аморфних твердих тіл*: 1) конденсація із газової фази (при випаровуванні); 2) охолодження із розплаву. Отже, лише за способом отримання інтерметалічні напівпровідники *á priori* повинні містити значні *локальні структурні непорядкування* (вперше на це звернув увагу ***Р.В. Сколоздра*** [4]). З наведеного також випливає, що синтез твердих розчинів заміщення на основі інтерметалічних напівпровідників супроводжується реалізацією кількох способів отримання частково неупорядкованих кристалічних структур (локальна аморфізація). Це – швидке охолодження після розплаву та сильне легування ($N_{D,A} \sim 10^{19} \div 10^{21}$ см$^{-3}$).

Локальні структурні неупорядкування інтерметалічних напівпровідників, вакансії, атоми у міжвузлях, комплекси дефектів тощо можуть мати акцепторну, донорну чи нейтральну природу. Отже, лише за фактом структурних неупорядкувань інтерметалічний напівпровідник поводиться як *сильнолегований та компенсований напівпровідник*. Окрім того, контрольоване *додаткове* уведення до напівпровідника акцепторних чи донорних домішок *за допомогою заміщення* одного чи кількох компонентів генерує появу відповідних додаткових енергетичних рівнів у забороненій зоні, які і визначають його властивості.

Б.І. Шкловський та ***А.Л. Ефрос*** [5, 6] показали, що урахування впливу електростатичної взаємодії різноманітних заряджених комплексів, розташування яких має флуктуаційний характер, істотно впливає на зонну структуру напівпровідника і супроводжується флуктуацією потенціального рельєфу та модуляцією зон неперервних енергій. У такому разі підходи для опису традиційних напівпровідників та сильнолегованих принципово відрізняються. Тепер розглядається електрон не у періодичному полі кристала, а у хаотичному полі домішок, причому потенціальну енергію такого поля не можна вважати малою. За низьких температур легований кристалічний напівпровідник – це *неупорядкована система*, яка нагадує *аморфні системи*. І що сильнішим є легування, то вищих температур ці властивості проявляться.

Ми вважаємо, що *нам вдалося отримати принципово нові знання* про структуру інтерметалічних напівпровідників, увести до розгляду поняття "*локальна аморфізація кристала*", *побудувати модель структури речовини*, максимально наближену до реального стану. Необхідно зазначити, що точність структурних досліджень з використанням рентгеноструктурного методу не дає змогу навіть приблизно встановити кількість атомів, наприклад, Ni чи V, що знаходяться у кристалографічній позиції Ti структури $TiNi_{1-x}V_xSn$. Водночас, саме інформація такого характеру про структуру напівпровідника є вичерпною для побудови його адекватної електронної структури, що також дозволить однозначно розраховувати та інтерпретувати електрофізичні характеристики

напівпровідника. Так, після проведення структурних досліджень інтерметалічних напівпровідників, які легуються атомами, наприклад, перехідних 3*d* – чи 5*p*-металів, у нас відсутня вичерпна інформація про реальну кристалічну структуру такого легованого напівпровідника. Чи означає це, що ми не вправі розраховувати на отримання адекватної електронної структури? Адже виникає, на перший погляд, непереборна трудність: у який спосіб побудувати комірку Вігнера–Зейтца та яку статистичну суміш атомів розмістити в її вузлах.

Ми вирішили цю проблему і запропоновали *метод оптимізації моделі кристалічної структури на основі результатів розрахунку електронного спектра та фізичних властивостей* інтерметалічних напівпровідників, суть якого полягає у такому. Аналіз результатів структурних досліджень з електрофізичними та гальваномагнітними дає змогу значно звузити варіантність зайняття конкретної кристалографічної позиції певним сортом атомів або статистичною сумішшю атомів. Здійснений на цій основі розрахунок електронної структури інтерметалічного напівпровідника для обмеженої кількості варіантів його кристалічної структури та їхнє повторне зіставлення з результатами фізичних досліджень дає змогу однозначно вибрати результат розрахунків, отриманий для конкретної комірки Вігнера–Зейтца, яка, за своєю суттю, є оберненою ґраткою реального кристала [7]. Отже, результати розрахунку електронної структури у поєднанні з результатами фізичних властивостей кристала дають змогу отримати інформацію про структуру кристала, яка є недоступною за використання рентгеноструктурних методів дослідження напівпровідників.

Ми отримали потужний механізм моделювання та прогнозування фізичних властивостей досліджуваних об'єктів, який дав змогу вперше експериментально підтвердити окремі положення теорії сильнолегованих та компенсованих напівпровідників, і які схвалив ***Б.І. Шкловський***, однин з авторів цієї теорії. Так, було виявлено та обґрунтовано *критерій розчинності атомів рідкісноземельних металів (R) у структурі сполуки* **ZrNiSn** та *переходу провідності діелектрик-метал (перехід Андерсона)* у $Zr_{1-x}R_xNiSn$. Одержані результати дали змогу вперше абсолютно поіншому трактувати як природу, так і сутність чисельних значень енергій активації e_1^a та e_3^a, визначених з високо – та низькотемпературних ділянок температурних залежностей коефіцієнта термо-ЕРС сильнолегованих та компенсованих напівпровідників, а також розробити фізичні принципи оптимізації одержання нових напівпровідникових матеріалів.

Це дало змогу отримати принципово нові матеріали для термоелектричної та електрорезистивної термометрії з високими значеннями коефіцієнта термо-ЕРС, питомого електроопору, розширити температурний діапазон їхнього використання та мінімізувати вплив зовнішнього магнітного поля на термометричні характеристики засобів вимірювання температури, встановити основні фізичні закономірності функцій перетворення термометричних елементів на базі інтерметалічних напівпровідників.

На основі проведених досліджень нам також вдалося вперше сформулювати *умови одержання максимальних значень коефіцієнта термоелектричної потужності* термоелектричних елементів на основі інтерметалічних напівпровідників, що є основою енергоощадних термоелектричних генераторів електричного струму і дає змогу зробити перетворення теплової енергії на електричну економічно виправданим.

Широкий спектр наукових досліджень авторів з проблем, які формально належать до різних наук, від кристалохімії, неупорядкованих систем, методів дослідження кристалічної та електронної структур до фізики сильнолегованих напівпровідників, зумовили зміст та послідовність викладу матеріалу. Для зручності сприйняття проблемних питань, оригінальних наукових результатів останнім передує матеріал довідкового характеру з різних наукових дисциплін. Це спростить читачам сприйняття матеріалу. За бажання читач може опустити параграфи довідкового характеру і відразу перейти до ознайомлення з результатами наукових досліджень. Можемо точно стверджувати, що ця книга не є ні посібником, ні підручником із жодної з наук, проблеми яких у ній обговорюються.

Завершує монографію перелік *окремо вибраних наукових статей* у провідних світових фахових виданнях, *конференцій*, де доповідалися результати досліджень та *патентів*, які, на нашу думку, свідчать про рівень представлених результатів.

Необхідно зазначити, що сьогодні існує багато видань з проблем, що належать як до опису структури та методів дослідження кристалічних та аморфних твердих тіл, розрахунку їхнього електронного спектра, так і до різноманітних аспектів фізики твердого тіла, а також використання ефектів у таких конденсованих системах для перетворення теплової енергії в електричну, вимірюванні температури тощо. Матеріали цих робіт ми частково використовували під час розгляду загальних проблем із відповідним посиланням.

У цьому розмаїтті, на нашу думку, на особливу увагу заслуговують видання, автори яких не просто досконало знали предмет, який описували, а зробили це добре, влучно і на найвищому рівні, а тому вважаємо за честь згадати їх поіменно. Це, зокрема, ***V.K. Pecharsky*** and ***P.U. Zavalij*** "Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials", NY, 2005 [8], ***R. Ferro*** and ***A. Saccone*** "Intermetallic Chemistry", Amsterdam, 2008 [9], ***Yu. Grin*** "Chemical Bonding and Crystallographic Features", in Book Series on Complex Metallic Alloys – Vol. 1, "Basics of Thermodynamics and Phase Transitions in Complex Intermetallics", 2008 [10], ***P. Coppens*** "X-ray Charge Densities and Chemical Bonding", Oxford University Press, Inc., 1997 [11], ***Г.Л. Бир***, ***Г.Е. Пикус*** "Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках", М., 1972 [12], ***В.К. Григорович*** "Металлическая связь и структура металлов", М., 1988 [13], ***Дж. Займан*** "Модели беспорядка". – М., 1982 [14], ***Б.И. Шкловский***, ***А.Л. Эфрос*** "Электронные свойства легированных полупроводников", М., 1979

[15], ***N.F. Mott*** "Metal-Insulator Transitions", Cambridge, 1990 [16], ***Л.И. Анатычук*** "Термоэлементы и термоэлектрические устройства", К., 1979 [17], ***H.J. Goldsmid*** "Introduction to Thermoelectricity", NY, 2010 [18], ***Я.Т. Луцик*** та ін. "Вимірювання температури: теорія та практика". – Львів, 2006 [19].

Висловлюємо подяку нашим численним співавторам наукових статей з провідних світових дослідницьких центрів, зокрема: проф. ***Д. Фрушарту*** (D. Fruchart) та проф. ***Д. Женю*** (D. Gignoux) з Інституту Неєля Національного центру наукових досліджень (CNRS) (м. Гренобль, Франція); проф. ***Е.К. Хлілю*** (E.K. Hlil) з університету ім. Дж. Фур'є (м. Гренобль, Франція); проф. ***П. Роглю*** (P. Rogl) та д-ру ***Н.О. Мельниченко*** з Інституту фізичної хімії Віденського університету (м. Відень, Австрія); проф. ***Я. Тоболі*** (J. Tobola) з Науково-технологічного університету 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); науковцям Львівського національного університету ім. І. Франка: пров. наук. співр. ***Л.Г. Аксельруду***, ст. наук. співр. ***В.М. Давидову*** та наук. співр. ***А.М. Гориню***.

Особливу подяку висловлюємо проф. ***Б.І. Шкловському***, директору Інституту теоретичної фізики університету штату Міннесота (м. Міннеаполіс, США) за корисну дискусію та люб'язно надану можливість доступу до всіх опублікованих ним наукових матеріалів.

Автори вдячні ст. наук. співр. ***Ю.К. Гореленкові*** – творцю унікальної в Україні лабораторії фізичних досліджень інтерметалічних сполук (ЛНУ ім. І. Франка) за цінні поради, практичну допомогу під час проведеня експериментальних досліджень та можливість користуватися його бібліотекою фізико-хімічної літератури, д-ру ***Я.С. Мудрику*** (Лабораторія Еймса університету штату Айова, м. Еймс, США) за сприяння у доступі до провідних світових наукових видань, рецензентам – професорам ***В.Я. Прохоренкові, В.В. Павлюку*** та ***В.Ф. Чекуріну***. Ідею написання монографії активно підтримував професор ***Б.І. Стадник***, якому автори висловлюють слова особливої вдячності і глибокої поваги та шани.

Висловлюємо подяку ректору Національного університету "Львівська політехніка" професорові ***Ю.Я. Бобалу*** та директорові Інституту прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України член.-кор. НАН України, професорові ***Р.М. Кушніру*** за підтримку наукового напряму, пов'язаного із дослідженням та запровадженням енергоощадних технологій, зокрема, підвищенням ефективності перетворення теплової енергії на електричну.

І на закінчення, але з великою шаною, висловлюю слова вдячності дружині ***Любі***, яка не брала участі у написанні цієї книги, але без якої вона не була б написана.

Володимир Ромака
м. Львів, вересень 2010 р.