

УДК 537.32; 538.93

Ромака В.А.^{1,2}, Рогль П.³, Стадник Ю.В.⁴, Ромака Л.П.⁴,
Качаровський Д.⁵, Крайовський В.Я.², Корж Р.О.², Горинь А.М.⁴

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

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

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

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

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

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ ТА МЕХАНІЗМІВ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$

Досліджено кристалічну та електронну структури, температурні і концентраційні залежності магнітної сприйнятливості, питомого електроопору та коефіцієнта термоЕРС термоелектричного матеріалу $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ у діапазонах: $T = 80 - 400$ К, $x = 0.01 - 0.10$. Вперше отримано збільшення значень коефіцієнта термоелектричної потужності $Z^(x)$ при легуванні n - $ZrNiSn$ атомами рідкісноземельного металу Ce у результаті реалізації валентного стану Ce^{4+} , що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи, а твердий розчин $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ є перспективним термоелектричним матеріалом.*

Ключові слова: електронна структура, електроопір, коефіцієнт термоЕРС.

The crystal and electronic structures, the temperature and concentration dependencies of the magnetic susceptibility, resistivity, and the Seebeck coefficient of the $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ thermoelectric material in the ranges: $T = 80 - 400$ K, $x = 0.01 - 0.10$ were studied. Increasing values of the thermoelectric power factor $Z^(x)$ were for the first time observed in n - $ZrNiSn$ doped with Ce atoms in Ce^{4+} valence state. This leads to the generation of donor defects in the crystal and makes $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ solid solution a promising thermoelectric material.*

Key words: electronic structure, resistivity, Seebeck coefficient.

Вступ

Спроби отримати термоелектричні матеріали з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [1] шляхом легування напівпровідника n - $ZrNiSn$ атомами рідкісноземельних металів (R) не увінчалися успіхом [2-4]. У [5] показано, що із заміщенням Zr атомами R у кристалі генеруються структурні дефекти акцепторної природи, що зумовлює дрейф рівня Фермі ϵ_F від зони провідності і призводить до росту значень питомого опору та зменшення коефіцієнта термоЕРС.

Річ у тому, що із формуванням твердих тіл за участі R атомів їх валентні електрони йдуть на утворення хімічних зв'язків або переходять у зону провідності, а електрони частково заповненої $4f$ -оболонки у результаті невеликого розміру (~ 0.04 нм) залишаються локалізованими на іонному острові. Типове значення валентності рідкісноземельних металів $3+$ (R^{3+}). Це означає, що R атом покидають 3 валентних електрони, їхня $4f$ -оболонка заповнена частково, а генерований у $Zr_{1-x}R_xNiSn$ дефект має акцепторну природу. В усіх раніше досліджених твердих розчинах $Zr_{1-x}R_xNiSn$ [6] валентність R атомів становила $3+$, а для $4f$ -електронів завжди реалізовувався випадок максимальної локалізації: відповідні електронні оболонки поводити себе як атомні і характеризувалися тими ж квантовими числами L , S , J , як і стани відповідного ізольованого іона.

У низки рідкісноземельних металів, зокрема, Ce та Sm , Eu , Yb валентність, поряд із $3+$, може відповідно набувати значень $4+$ та $2+$ (аномальна валентність) [7]. Так, у випадку Ce^{3+} $4f$ -оболонка містить 1 неспарений електрон ($4f^1$) і є пустою ($4f^0$) у випадку валентності Ce^{4+} (атом Ce покидає 4 валентних електрони). Це призводить до того, що для відповідних атомів енергетично близькими є різні валентні стани і атоми рідкісноземельних елементів можуть володіти у середньому дробовим числом $4f$ -електронів (проміжна валентність (intermediate valence) [7]). У сполуках за участі R металів, що є напівпровідниками, $4f$ -рівень розташовується поблизу зони провідності (ϵ_c).

Тобто, можна очікувати, що у випадку легування напівпровідника n - $ZrNiSn$, наприклад, атомами Ce їх $4f$ -оболонка може втратити стабільність. А тому виникла ідея використати властивість Ce змінювати валентність за легування n - $ZrNiSn$, що може призвести до генерування у кристалі структурних дефектів тепер донорної природи і відповідати умові отримання матеріалу з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [8]. У свою чергу, дослідження магнітної сприйнятливості сполук з Ce дає можливість у парамагнітній області ідентифікувати ступінь забудови $4f$ -оболонки [9].

Мета роботи – вивчення механізмів провідності n - $ZrNiSn$, легуваного Ce , що дає можливість прогнозувати поведінку кінетичних характеристик $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ і дослідити умови отримання матеріалу з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

Методики досліджень

Досліджувалася кристалічна структура, розподіл густини електронних станів (DOS), магнітні, електрокінетичні та енергетичні характеристики $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$. Зразки синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Методом рентгеноструктурного аналізу (метод порошку) отримані масиви даних (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $CuK\alpha_1$), а за допомогою програми Fullprof [10] розраховано структурні характеристики. Хімічний та фазовий склад зразків контролювалися за допомогою мікрозондового аналізатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Розрахунки електронної структури проводились методами Корінгі-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [11] з використанням обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [12]. Точність розрахунку положення рівня Фермі ϵ_f становить ± 8 меВ. Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого електроопору (ρ), коефіцієнта термоЕРС (α) у відношенні до міді та магнітної сприйнятливості (χ) (метод

Фарадея) зразків $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ у діапазонах: $T = 80\text{--}400$ К, $N_D^{Ce} \approx 1.9 \cdot 10^{20}$ см⁻³ ($x = 0.01$) ÷ $1.9 \cdot 10^{21}$ см⁻³ ($x = 0.10$) і напруженості магнітного поля $H \leq 10$ кЕ.

Структурні дослідження $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ показав їх відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівські фазовий та структурний аналізи не виявили слідів інших фаз. Заміщення атомів меншого розміру Zr ($r_{Zr} = 0.1602$ нм) атомами Ce ($r_{Ce} = 0.172$ нм) очікувано веде до збільшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ (рис. 1).

Уточнення кристалічної структури $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ методом порошку з одночасним уточненням ізотропних параметрів атомного заміщення та зайнятості кристалографічної позиції Zr ($4a$) показало, що найменше значення коефіцієнта невідповідності моделі кристалічної структури та масиву брегівських відбиттів отримано для моделі, в якій зайнятість позиції атомів $Zr(Ce)$ для $x \geq 0.01$, становить 100%. Іншими словами, як і у попередніх випадках $Zr_{1-x}R_xNiSn$ [6], відбувається упорядкування кристалічної структури, що робить її стійкою до температурних та часових змін, створюючи передумови для отримання матеріалу зі стабільними характеристиками. Нагадаємо, що структура n - $ZrNiSn$ невпорядкована у силу часткового, до ~1% ($y \approx 0.01$), зайняття атомами Ni ($3d^84s^2$) позиції $4a$ атомів Zr ($4d^25s^2$), що породжує структурні дефекти донорної природи і пояснює природу електронного типу провідності, а формула сполуки має вигляд $(Zr_{1-y}Ni_y)NiSn$ [6].

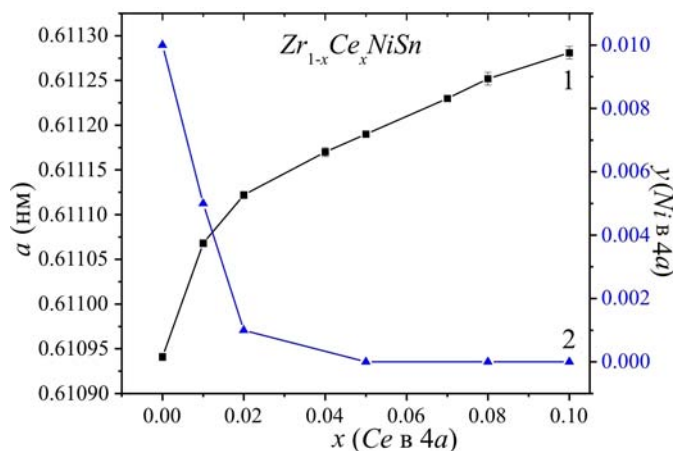


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ (1) та концентрації атомів Ni у позиції $4a$ атомів Zr (2) $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$.

З іншого боку, упорядкування кристалічної структури $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ для $x > 0.01$ свідчить, що на ділянці $x = 0\text{--}0.02$ атоми Ni покидають позицію атомів Zr ($4a$) (рис. 1): відбувається «заліковування» структурних дефектів донорної природи, що супроводжується зменшенням концентрації донорів. Одночасно у кристалі у тій же кристалографічній позиції $4a$ зі заміщенням Zr атомами Ce можуть генеруватися або структурні дефекти акцепторної природи, коли валентний стан Ce становить 3+, або донорної, коли валентний стан Ce становить 4+.

Таким чином, легування n - $ZrNiSn$ атомами рідкісноземельного металу Ce шляхом заміщення Zr супроводжується одночасним зменшенням числа дефектів донорної природи (атомів Ni у позиції $4a$ атомів Zr) та генеруванням у цій же позиції дефектів донорної або акцепторної природи у залежності від валентного стану Ce . То ж виникає запитання, а якою є валентність Ce у $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ і

чи зазнає вона змін зі зміною концентрації? Адже ці параметри ключові для розрахунку електронної структури твердого розчину. А тому встановлення валентного стану Ce у $Zr_{1-x}R_xNiSn$ є необхідною умовою для розуміння механізмів провідності напівпровідника.

Дослідження магнітного стану Ce в $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$

Легування слабкого діамagnetика $n-ZrNiSn$ ($\chi = -0.07 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$) [6] найменшою в експерименті концентрацією Ce ($x = 0.01$) зумовлює виникнення парамагнітного стану, а невеликі значення магнітної сприйнятливості ($\chi = 0.23 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$), незалежність від напруженості магнітного поля та температури вказує на парамагнетизм Паулі (рис. 2).

У такому разі магнітну сприйнятливість $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ визначають вільні електрони, а її значення пропорційні густині електронних станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ (для парамагнетика Паулі $\chi \sim g(\epsilon_F)$). Беручи до уваги, що на ділянці концентрацій $x = 0-0.08$ залежність $\chi(x)$ в $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ зростає, можемо стверджувати про генерування у кристалі структурних дефектів донорної природи. Відсутність магнітного моменту у зразках $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ (парамагнетизм Паулі) є наслідком відсутності неспареного електрона на $4f$ -оболонці (вона є пустою ($4f^0$)), а тому валентний стан Ce^{4+} . Однак незрозумілим є зменшення значень $\chi(x)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ при $x > 0.08$, вказуючи на зменшення $g(\epsilon_F)$. Однією з причин такої поведінки $\chi(x)$ може бути генерування у кристалі акцепторів за невідомим досі механізмом, однак це вимагає детального дослідження.

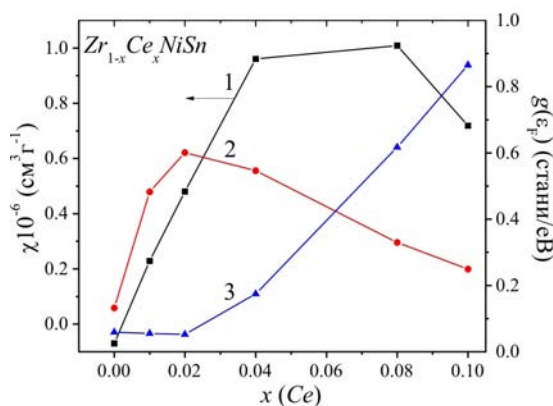


Рис. 2. Зміна значень магнітної сприйнятливості χ за $T=276 \text{ K}$ (1) та густини електронних станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ для випадків валентності Ce^{4+} (2) та Ce^{3+} (3).

Таким чином, дослідження магнітної сприйнятливості $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ показало, що атоми Ce володіють локальним магнітним моментом на ділянці концентрацій $x = 0-0.08$, а генеровані структурні дефекти мають донорну природу.

Дослідження електронної структури $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ϵ_F , ширини забороненої зони ϵ_g та кінетичних характеристик $n-ZrNiSn$, легованого Ce , здійснено розрахунок густини електронних станів (DOS) для упорядкованого варіанту структури та валентних станів Ce^{3+} та Ce^{4+} (рис. 3).

Як і очікувалося, у випадку Ce^{3+} у кристалі генеруються структурні дефекти акцепторної природи, а тому зі збільшенням концентрації домішки рівень Фермі ϵ_F прямує від краю зони провідності ϵ_C до валентної зони ϵ_V $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$, яку перетне за $x \approx 0.05$. Натомість, у випадку Ce^{4+}

відбувається перебудова зони провідності ε_c , зменшується ширина забороненої зони, а рівень Фермі ε_F фіксується біля зони провідності у силу донорної природи дефектів, генерованих у кристалі.

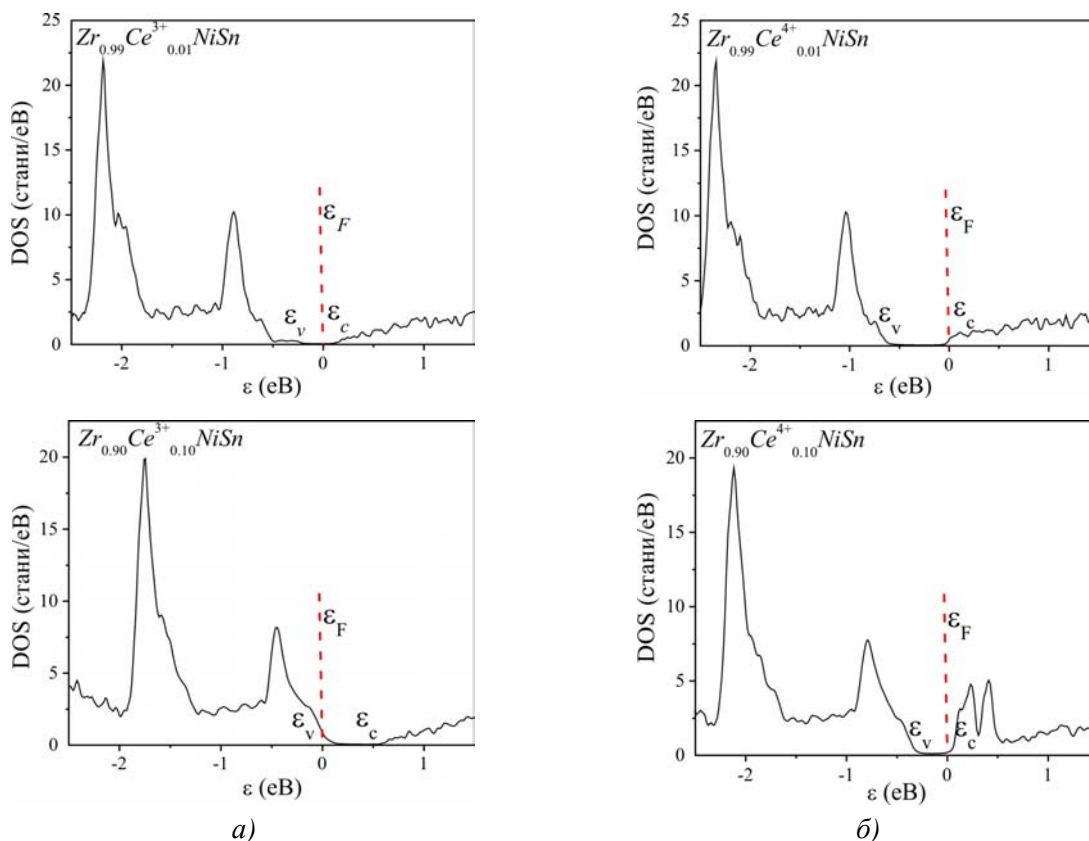


Рис. 3. Розрахунок густини електронних станів DOS $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ для Ce^{3+} (а) та Ce^{4+} (б).

У даному контексті цікавими видаються порівняння результатів зміни значень магнітної сприйнятливості паулієвського парамагнетика $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ та густини електронних станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ для випадків валентного стану Ce^{3+} та Ce^{4+} (рис. 2). Розрахунки показують, що у випадку Ce^{3+} , коли у кристалі генеруються акцептори, густина станів $g(\varepsilon_F)$ незначно спадає на ділянці $x = 0-0.02$, проходячи через мінімум за $x \approx 0.02$, який пов'язаний з проходженням рівнем Фермі ε_F середини забороненої зони. За $x > 0.02$ відбувається перекомпенсація напівпровідника і дірки стають основними носіями струму, а рівень Фермі наближається до валентної зони, яку перетне за $x \approx 0.06$, що супроводжується збільшенням значень густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$. Тобто, зміна густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ для випадку Ce^{3+} не узгоджується з ходом залежності магнітної сприйнятливості $\chi(x)$, яка в межах концентрації $x = 0.06$ проходить через максимум і у подальшому незначно спадає.

Натомість характер зміни значень густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ для випадку Ce^{4+} , коли у кристалі генеруються донори, є близьким до залежності $\chi(x)$ (рис. 2), що підтверджує раніше зроблений висновок про валентний стан Ce^{4+} . Привертаємо увагу до факту розщеплення зони провідності ε_c у випадку Ce^{4+} , що проявляється за $x \approx 0.05$ (рис. 3б) наявністю двох екстремумів, вказуючи на зменшення густин електронних станів на рівні Фермі. Можемо стверджувати, що спад залежності $\chi(x)$ за $x > 0.08$ відображає факт перебудови електронної структури $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ і не пов'язаний з генеруванням структурних дефектів акцепторної природи.

Результати кінетичних досліджень $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ дають можливість додатково встановити валентний стан Ce , а також природу генерованих дефектів і їх вплив на ступінь компенсації напівпровідника.

Дослідження електрокінетичних та енергетичних характеристик $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термоЕРС α для зразків $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ наведено на рис. 4 та 5. Температурні залежності $\ln \rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ типові для легованих напівпровідників з високо- та низькотемпературними активаційними ділянками [13], з яких обчислено енергетичні параметри напівпровідника. Так, із активаційних ділянок залежностей $\ln \rho(1/T)$ обчислено значення енергій активації з рівня Фермі ϵ_F на рівень протікання зони провідності ϵ_1^α та стрибки електронів ϵ_3^p по станах з енергіями, близькими до рівня Фермі, а з активаційних ділянок залежностей $\alpha(1/T)$ – значення енергій активації ϵ_1^α та ϵ_3^α , що дають відповідно значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації легованого та компенсованого напівпровідника [6, 13].

Уведення у n - $ZrNiSn$ найменшої концентрації атомів Ce не призводить до зміни типу провідності $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$, як це мало місце у попередніх випадках легування напівпровідника атомами рідкісноземельних металів [6], і значення коефіцієнта термоЕРС залишаються від'ємними для усіх значень температур та концентрацій Ce (рис. 4б, 5б). Так, за 80 К, значення коефіцієнта термоЕРС змінюються від $\alpha(x=0) = -14$ мкВ·К⁻¹ до $\alpha(x=0.01) = -106.5$ мкВ·К⁻¹ і $\alpha(x=0.10) = -8$ мкВ·К⁻¹. Така поведінка $\alpha(x)$ робить можливим стверджувати, що утворені у кристалі структурні дефекти мають донорну природу, що є можливим лише за валентності Ce^{4+} .

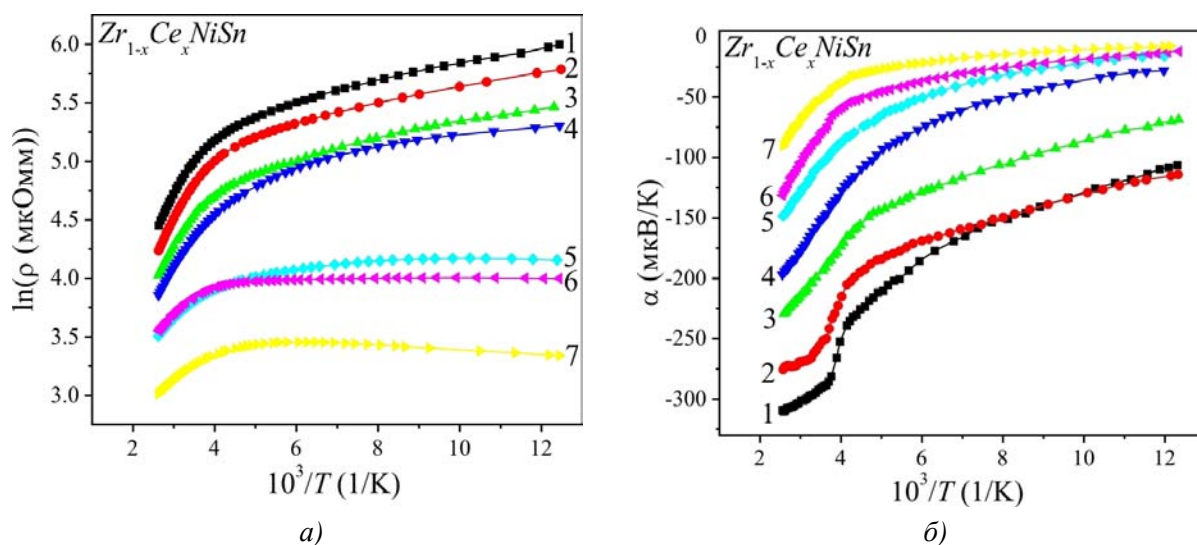
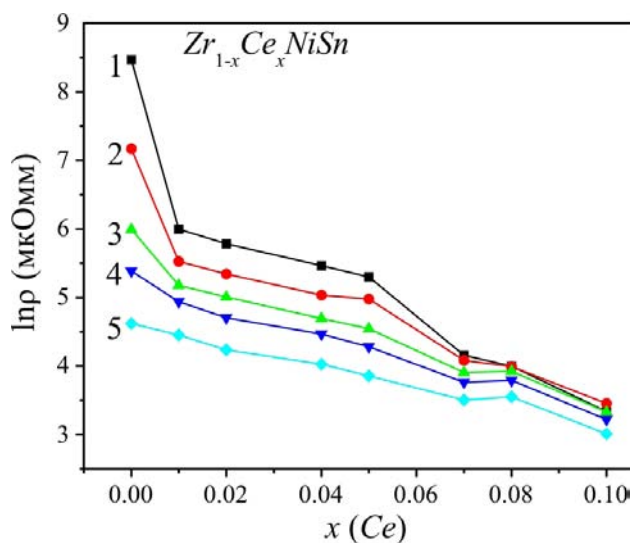


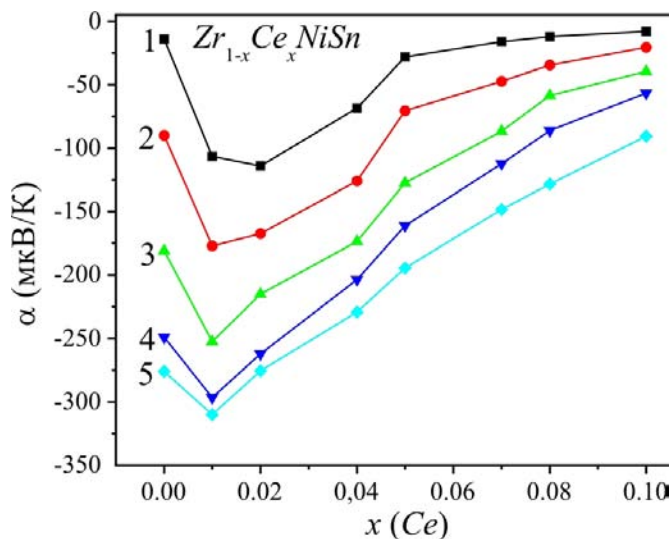
Рис. 4. Температурні залежності питомого опору (а) та коефіцієнта термоЕРС (б)
 $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$: 1 – $x = 0.01$; 2 – $x = 0.02$; 3 – $x = 0.04$; 4 – $x = 0.05$; 5 – $x = 0.07$;
 6 – $x = 0.08$; 7 – $x = 0.10$

Те, що атоми Ce , введені у n - $ZrNiSn$, генерують донори, показують також залежності зміни значень питомого опору $\rho(x)$ (рис. 5а). Уведення найменшої в експерименті концентрації Ce супроводжується стрімким зменшенням значень $\rho(x)$, наприклад, за 80 К, від $\rho(x=0) = 4751.1$ мкОм·м до $\rho(x=0.01) = 402.48$ мкОм·м та $\rho(x=0.10) = 28.20$ мкОм·м, що можливе лише за умови легування напівпровідника донорами. У такому разі валентність Ce^{4+} .

Таким чином, два експериментальні результати, зміна значень питомого електроопору $\rho(x)$ та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$, вказують на наявність механізму генерування структурних дефектів донорної природи, засвідчуючи валентність Ce^{4+} .



a)



б)

Рис. 5. Зміна значень електроопору $\rho(x)$ (а) та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ (б) $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ за температур: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 300 К; 5 – 380 К.

А це означає, що ступінь компенсації напівпровідника $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ (відношення іонізованих донорів та акцепторів) має лише зменшуватися, оскільки ми додаємо у напівпровідник електронного типу провідності $n-ZrNiSn$ донори шляхом генерування структурних дефектів донорної природи. Отриманий результат повністю узгоджується з експериментальними дослідженнями магнітного стану Ce у $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$, а також з результатами розрахунку електронної структури напівпровідника.

Зміна значень енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ (енергія активації з рівня Фермі ε_f на край зони провідності) не дає підстав говорити про наявність у кристали акцепторів. Так, якщо у $n-ZrNiSn$ значення енергії $\varepsilon_1^p(x)$ відображає положення рівня Фермі ε_f до краю зони провідності, то легування напівпровідника найменшою в експерименті концентрацією Ce ($x = 0.01$) призводить до зменшення

значень $\varepsilon_1^p(x)$ (рис. 6а). Тобто, рівень Фермі ε_f дрейфує у напрямі зони провідності, що можливе лише з генеруванням у кристалі донорів за умови валентності Ce^{4+} .

У такому разі, що є причиною виникнення максимуму за $x = 0.01$ на залежності $\varepsilon_1^\alpha(x)$, значення якої пропорційні амплітуді модуляції зон неперервних енергій $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (рис. 6а), яка відображає зміну ступеня компенсації напівпровідника? На перший погляд, це виглядає як прояв механізму генерування акцепторів за невідомим досі механізмом, які компенсують донори, оскільки максимум $\varepsilon_1^\alpha(x)$ за $x = 0.01$ відображає зменшення динаміки росту числа донорів у $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$. І це тоді, коли відбувається постійне збільшення числа донорів, генерованих у кристалі в результаті зайняття Ce^{4+} позиції атомів Zr .

Для пояснення цього ефекту необхідно залучити результати структурних досліджень, які показали, що у нелегованому напівпровіднику $(Zr_{1-y}Ni_y)NiSn$ позиція атомів Zr (4а) до ~1% ($y = 0.01$) зайнята атомами Ni , що є джерелом донорів. На ділянці концентрації домішкових атомів $x = 0-0.02$ відбувається зменшення та повна ліквідація структурних дефектів донорної природи (зменшенням числа донорів) із залишенням атомами Ni кристалографічної позиції 4а атомів Zr у результаті упорядкування структури (рис. 1). Оскільки домішкові атоми Ce генерують у кристалі донори, то на ділянці $x = 0-0.02$ на кожне число x уведених у кристал донорів (атомів Ce) відбувається зменшення наявного числа донорів на значення y (атоми Ni покидають позицію 4а).

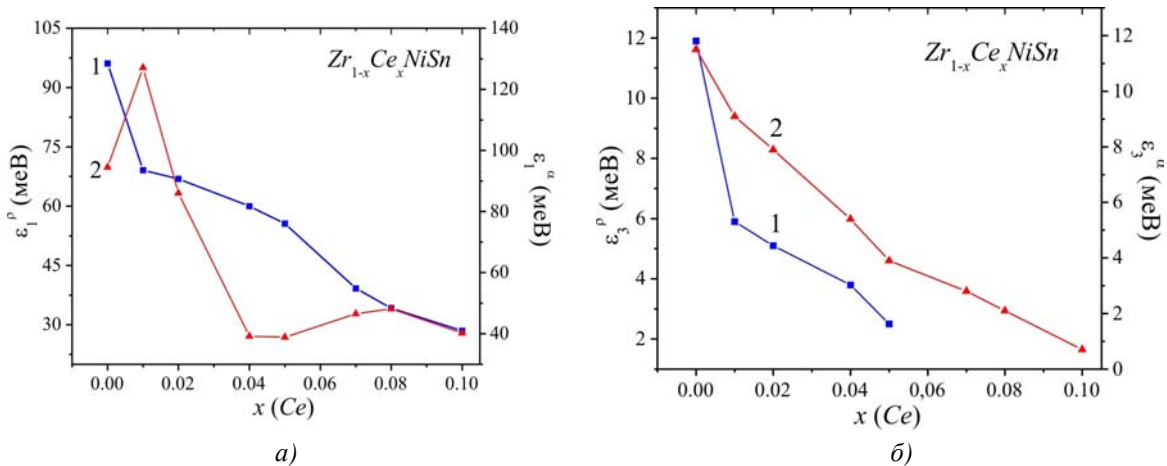


Рис. 6. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^p(x)$ (1) і $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (2) (а) та $\varepsilon_3^p(x)$ (1) і $\varepsilon_3^\alpha(x)$ (2) (б) $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$.

Іншими словами, максимум на залежності $\varepsilon_1^\alpha(x)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ при $x = 0.01$ відображає факт зменшення швидкості генерування донорів, що у напівпровіднику зазвичай трапляється лише за умови появи акцепторів, що і призводить до збільшенням ступеню компенсації [13].

І лише за більших концентрацій Ce ($x > 0.02$), коли атоми Ni покинуть позицію 4а ($y = 0$), збільшення концентрації домішкових атомів буде відповідати числу генерованих донорів, що у напівпровіднику електронного типу провідності $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ буде лише зменшувати ступінь компенсації, про що свідчить хід залежності $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (рис. 5а). Незначний екстремум $\varepsilon_1^\alpha(x)$ за $x = 0.08$ не пов'язаний з появою у кристалі акцепторів, що могло підвищити ступінь компенсації напівпровідника, а відображає факт перебудови зони провідності ε_c , про що говорилося вище.

Зменшення значень енергії активації стрибкової провідності $\varepsilon_3^p(x)$ (рис. 5б) вказує на зменшення радіуса локалізації електрона, що у напівпровіднику n - типу можливе при рості числа

донорів [13]. Зменшення значень амплітуди модуляції дрібномасштабної флуктуації від значень $\varepsilon_3^\alpha(x=0.01) = 9.1$ меВ до $\varepsilon_3^\alpha(x=0.05) = 3.9$ меВ та $\varepsilon_3^\alpha(x=0.10) = 0.7$ меВ так само є можливою лише за умови генерування донорів, що зменшує ступінь компенсації напівпровідника [13].

Таким чином, результати кінетичних досліджень $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ дають право говорити про механізм генерування у кристалі донорів, що є можливим за умови валентного стану Ce^{4+} .

Коефіцієнт термоелектричної потужності $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$

На рис. 7 показано зміну значень коефіцієнта термоелектричної потужності $Z^*(x)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$, з якої видно, що в усьому діапазоні концентрацій домішкових атомів Ce значення $Z^*(x)$ є більшими, ніж у нелегованому напівпровіднику $n-ZrNiSn$. Отриманий результат очікуваний, оскільки відбувається легування напівпровідника електронного типу провідності домішковими атомами, які генерують у кристалі структурні дефекти донорної природи [8]. Вперше отримано позитивний результат збільшення ефективності перетворення теплової енергії в електричну [1] за легування $n-ZrNiSn$ атомами рідкісноземельного металу, оскільки було використано властивість Ce змінювати свій валентний стан від 3+ до 4+ [7,9].

Заради справедливості необхідно зазначити, що значення $Z^*(x)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ не дотягують до рекордних [14], однак саме це спонукає до подальшого дослідження механізмів та природи генерованих у напівпровіднику $n-ZrNiSn$ структурних дефектів за сильного легування [13] та їх вплив на механізми електропровідності.

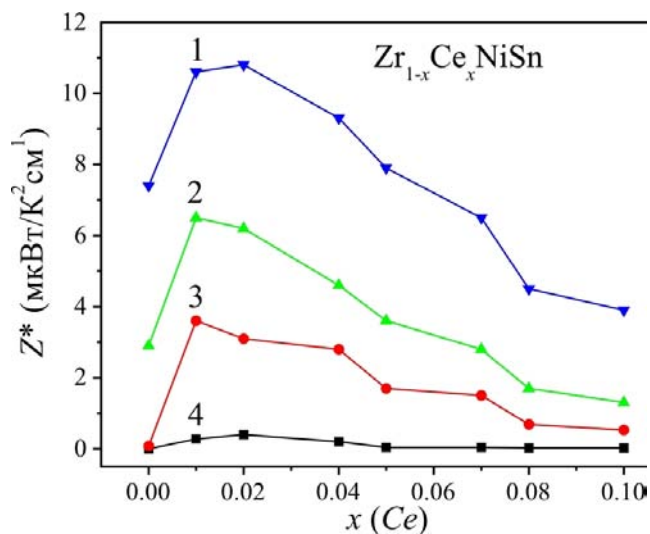


Рис. 7. Зміна значень коефіцієнта термоелектричної потужності Z^* $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$:
1 – $T = 380$ K; 2 – $T = 300$ K; 3 – $T = 250$ K; 4 – $T = 80$ K.

Висновки

Вперше отримано збільшення значень коефіцієнта термоелектричної потужності $Z^*(x)$ при легуванні $n-ZrNiSn$ рідкісноземельним металом Ce у результаті реалізації валентного стану Ce^{4+} , що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи. Виявлено складний механізм зміни ступеня компенсації $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ як результат одночасного зменшення числа дефектів донорної природи (Ni у позиції 4a атомів Zr) та генеруванням у цій же позиції дефектів донорної природи при

заміщенні Zr атомами Ce^{4+} . Досліджений твердий розчин $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

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

Література

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства /Л.И. Анатычук // К.: Наукова думка, 1979, 768 с.
2. Hohl H., Ramirez A.P., Goldmann C., Ernst G., Wolfing B., Bucher E. Efficient dopants for ZrNiSn-based thermoelectric materials // J. Phys. Condens. Matter. – 1999. – Vol. 11 – P. 1697-1709.
3. Slebarski A., Orzechowski M., Wrona A., Szade J., Jezierski A. Structural properties and electronic structure of some ternary *d*-electron and *f*-electron intermetallics // J. Phys., Condens. Matter. – 2000. – Vol. 12 – P. 1269-1284.
4. Katsuyama S., Matsuo R., Ito M. Thermoelectric properties of half-Heusler alloys $Zr_{1-x}Y_xNiSn_{1-y}Sb_y$ // J. Alloys Compd. – 2007. – Vol. 428 – P. 262-267.
5. Stadnyk Yu.V., Romaka V.A., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Fruchart D., Chekurin V.F. Metal-insulator transition induced by changes in composition in $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ solid solution range // J. Alloys Comp. – 2005. – Vol. 400 – P. 29-32.
6. Ромака В.А. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування / В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник // Львів, вид.-во Львівської політехніки. – 2011. – 488 с.
7. Хомский Д.И. Проблема промежуточной валентности / Д.И. Хомский // Успехи физ. наук. – 1979. – Т. 129. – вып. 3 – С. 443–485.
8. Romaka V.A., Frushart D., Stadnyk Yu.V., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Shelyapina M.G., Romaka L.P., Chekurin V.F. A condition of maximum power characteristic to intermetallic semiconductors of the MgAgAs structure type // Semiconductors. – 2006. – Vol. 40, № 11 – P. 1289-1395.
9. Магнитные и кристаллографические характеристики соединений R_2Ni_2Ga и R_2Ni_2Al / В.А. Ромака, Ю.Н. Горинь, Я.П. Ярмолюк [и др.] // Физика металлов и металловедение – 1982. – Т. 54, № 4 – с. 691-696.
10. 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.
11. 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.
12. Moruzzi V.L. Calculated electronic properties of metals / V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams // NY, Pergamon Press, 1978, 348 p.
13. Шкловский Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос // М.: Наука, 1979, 416 с.
14. Culp S.R., Poon S.J., Hickman N., Tritt T.M., Blumm J. Effect of substitutions on the thermoelectric figure of merit of half-Heusler phases at 800⁰ C // Appl. Phys. Letters – 2006. – Vol. 88, № 16. – P. 042106-1-3.

Надійшла до редакції 02.12.2014