

УДК 537.32; 538.93

Ромака В.А., док. тех. наук, професор¹

Ромака Л.П., канд. хім. наук²

Стадник Ю.В., канд. хім. наук²

Ромака В.В., док. тех. наук, канд. хім. наук, доц^{1,3}.

Горинь А.М., канд. хім. наук²

Романів І.М.²

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна; e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

²Львівський національний університет ім. І. Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна;
e-mail: lyubov.romaka@lnu.edu.ua,

³Інститут досліджень твердого тіла, IFW-Dresden, Гельмгольц
штрассе, 20, 01069 Дрезден, Німеччина

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $Zr_{1-x}V_xNiSn$

Досліджено кристалічну та електронну структури, кінетичні та енергетичні характеристики термоелектричного матеріалу $Zr_{1-x}V_xNiSn$ у діапазонах: $T = 80 - 400$ К, $x = 0.01 - 0.10$. Встановлено механізми одночасного генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які визначають електропровідність матеріалу. Показано, що енергетично доцільним є одночасне часткове зайняття атомами V ($3d^34s^2$) позиції 4c атомів Ni ($3d^84s^2$), що генерує структурні дефекти акцепторної природи та домішкову акцепторну зону ϵ^1_A , а також позиції 4a атомів Zr ($4d^25s^2$), генеруючи структурні дефекти донорної природи та домішкову донорну зону ϵ^2_D . Бібл. 12, рис. 8

Ключові слова: електронна структура, електроопір, коефіцієнт термо-ерс.

Вступ

Відомо, що напівпровідникові тверді розчини на основі напів-Гейслерових фаз $ZrNiSn$, $TiNiSn$, $HfNiSn$ володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну, стабільними характеристиками у широкому температурному діапазоні, а значення фактору термоелектричної добротності (ZT) відповідають кращим показникам телуридів, клатратів та скутерудитів [1, 2]. У той же час оптимізація параметрів термоелектричних матеріалів на основі згаданих сполук для отримання максимальних значень термоелектричної добротності залежить від низки чинників, зокрема, концентрації носіїв електричного струму, механізмів розсіювання, теплопровідності, вибору кристалографічної орієнтації тощо [3]. Одним із способів підвищення значень ZT згаданих напівпровідникових матеріалів є відповідне легування донорними і/або акцепторними домішками [1, 3], а самі матеріали стають сильно легованими і сильно компенсованими напівпровідниками (СЛСКН) [4]. А тому розуміння механізмів електропровідності напівпровідникових твердих розчинів на основі напів-Гейслерових фаз є запорукою успішного вибору типу та концентрації легуючої домішки при оптимізації характеристик матеріалу.

Експериментальні дослідження фази $ZrNiSn$ та твердих розчинів на її основі показали, що вона володіє напівпровідниковими властивостями, а електрони є основними носіями електричного струму. Нині існує два погляди стосовно природи донорів («апріорного легування») та механізмів електропровідності в $ZrNiSn$. Розуміння природи та походження донорів в $ZrNiSn$ є вкрай важливим, бо такі знання дозволять виробити стратегію оптимізації характеристик шляхом підбору типу та концентрації домішок. Адже в [6] було показано, що в термоелектричних матеріалах на основі напів-Гейслерових фаз необхідною умовою досягнення максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну є легування матеріалу типом домішки, яка співпадає з типом основних носіїв струму матриці базового напівпровідника.

Свого часу автори [6] природу електронного типу провідності («апріорного легування») $ZrNiSn$ пов'язали з неупорядкованістю кристалічної структури сполуки (стр. тип $MgAgAs$, пр. група $F\bar{4}3m$ [7]), суть якої у частковому, до ~1%, зайнятті атомами Ni ($3d^84s^2$) позиції $4a$ атомів Zr ($4d^25s^2$), що генерує структурні дефекти донорної природи (Ni володіє на шість d -електронів більше, ніж Zr).

Заслугове на увагу інший погляд щодо походження донорів в $ZrNiSn$. Аналіз кристалічної структури сполуки $ZrNiSn$ показав, що відсутність центра симетрії спричинена ковалентними зв'язками між атомами. Це породжує напівпровідникові властивості, а також формує в елементарній комірці об'єм, що складає ~24% від загального, незайнятий атомами (тетраедричні пустоти) (рис. 1а). У роботі [8] було виявлено ефект акумулювання атомів Ni у цих пустотах, у тому числі і надлишкових атомів Ni_{1+x} , до концентрацій $x \leq 0.30$, які породжують структурні дефекти донорної природи. Акумулювання атомів найменшого розміру (Ni) в тетраедричних пустотах структури сполуки $ZrNiSn$ також несуперечливо пояснює природу її «апріорного легування» донорами. До слова, якщо всі чотири тетраедричні пустоти займуть атоми Ni , то утвориться споріднена сполука $ZrNi_2Sn$ (фаза Гейслера, пр. група $Fm\bar{3}m$) [7]. Тобто, тетраедричну пустоту у структурі сполуки $ZrNiSn$ можна розглядати як вакансію (Vac) позиції $4d$ атомів Ni у структурі сполуки $ZrNi_2Sn$.

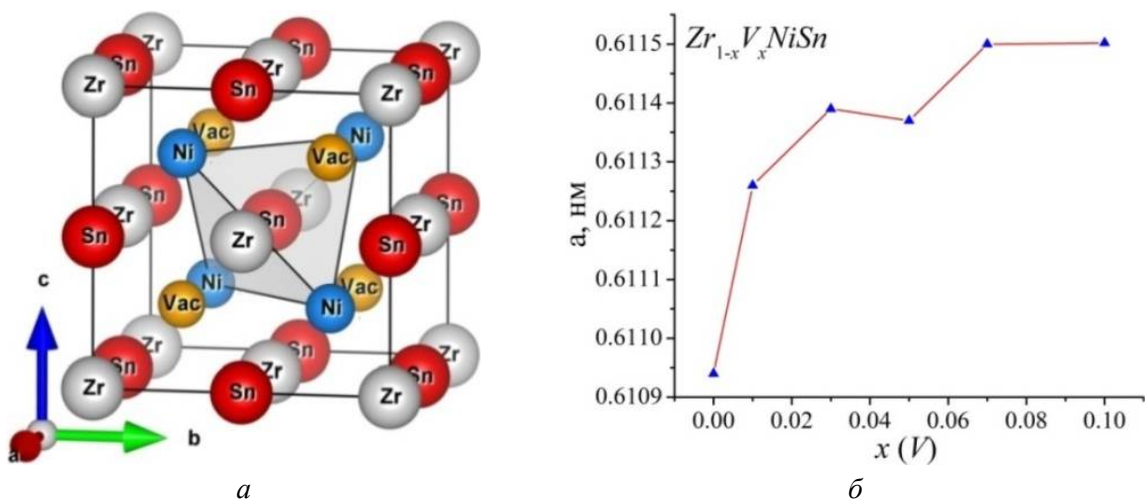


Рис. 1. Кристалічна структура сполуки $ZrNiSn$ (а) та зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$ (б)

У запропонованій роботі досліджено новий термоелектричний матеріал $Zr_{1-x}V_xNiSn$, отриманий шляхом заміщення у сполуці $ZrNiSn$ у позиції $4a$ атомів Zr на атоми V ($3d^34s^2$), що повинно генерувати структурні дефекти донорної природи (у V більше d -електронів, ніж у Zr). Таке легування буде відповідати умовам [5] стосовно досягнення в напівпровідниковому матеріалі максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну. Проведені дослідження також покажуть, що при аналізі характеристик термоелектричних матеріалів на основі напів-Гейслерових фаз необхідно одночасно враховувати різні механізми генерування донорів («априорне легування»). Іншими словами, в таких сполуках одночасно існують щонайменше два способи генерування структурних дефектів донорної природи, а їхнє протиставлення чи ігнорування при аналізі суперечить численним результатам експериментальних досліджень [1, 8].

Методики досліджень

Досліджено кристалічну структуру, розподіл густини електронних станів (DOS), кінетичні та енергетичні характеристики $Zr_{1-x}V_xNiSn$. Зразки твердого розчину $Zr_{1-x}V_xNiSn$ синтезовано шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів в електродуговій печі в інертній атмосфері аргону з наступним гомогенізуючим відпалюванням впродовж 720 год за температури 1073 К. Методом рентгеноструктурного аналізу (метод порошку) отримано масиви даних (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $CuK\alpha_1$ випромінювання), а за допомогою програми Fullprof [9] розраховано структурні характеристики. Хімічний та фазовий склади зразків контролювали мікрозондовим аналізатором (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Для моделювання електронної структури $Zr_{1-x}V_xNiSn$ використано метод функцій Гріна (метод Корінги-Кона-Ростокера (KKR)) у наближенні когерентного потенціалу (Coherent Potential Approximation, далі CPA) та локальної густини (Local Density Approximation, LDA) [10]. Для розрахунків методом KKR використано ліцензоване програмне забезпечення AkaiKKR та SPR-KKR у наближенні LDA для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi-Janak-Williams (MJW) [11]. Зона Бріллоена розбивалася на 1000 k -точок, які використовувались для моделювання енергетичних характеристик шляхом розрахунку DOS. Ширина енергетичного вікна складала 22 eV і вибиралася так, щоб захопити всі напів-остовні (semi-core) стани p -елементів. При розрахунках методом лінійної МТ орбіталі (Linear Muffin-Tin Orbital, LMTO) використовували повний потенціал (Full Potential, FP) у представленні плоских хвиль. В якості обмінно-кореляційного потенціалу також використовували наближення LDA з параметризацією MJW. Точність розрахунку положення рівня Фермі $\epsilon_F \pm 6$ меВ. Вимірювали температурні і концентраційні залежності питомого опору (ρ) та коефіцієнта термоЕРС (α) відносно міді $Zr_{1-x}V_xNiSn$ у діапазонах: $T = 80 - 400$ К, $N_D^V \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} - 1.9 \cdot 10^{21} \cdot \text{см}^{-3}$ ($x = 0.01 - 0.10$).

Дослідження кристалічної та електронної структур $Zr_{1-x}V_xNiSn$

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $Zr_{1-x}V_xNiSn$ встановив їхню відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми зразків не містять сторонніх фаз. Очікували, що заміщення атомів Zr ($r_{Zr} = 0.160$ нм) атомами меншого розміру V ($r_V = 0.134$ нм) приведе до зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$. У такому разі у кристалографічній позиції $4a$ атомів Zr будуть генеруватися структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні поблизу зони провідності ϵ_C утвориться домішкова донорна зона ϵ_D^2 .

Однак, результати структурних досліджень не підтвердили очікувань щодо зміни значень

$a(x) Zr_{1-x}V_xNiSn$. Як видно з рис. 1б, у діапазоні концентрацій $x = 0 - 0.07$ відбувається ріст залежності $a(x)$. Зрозуміло, що експериментально встановлена поведінка періоду елементарної комірки $a(x) Zr_{1-x}V_xNiSn$ відображає більш складні процеси в структурі твердого розчину, ніж просто заміщення у позиції $4a$ атомів Zr на атоми V . Використовуючи метод рентгеноструктурного аналізу нам не вдалося однозначно встановити природу таких структурних змін у $Zr_{1-x}V_xNiSn$, оскільки концентрація домішки лежить за межами точності рентгенівського методу.

На даному етапі досліджень можемо лише припускати можливі варіанти непрогнозованих структурних змін у $Zr_{1-x}V_xNiSn$. Якщо взяти до уваги, що атомний радіус Sn ($r_{Sn} = 0.162$ нм) є більший за такий у V , то опускаємо варіант можливого заміщення у позиції $4b$ атомів Sn на V . У той же час атомний радіус Ni ($r_{Ni} = 0.124$ нм) є найменшим, а можливе часткове зайняття атомами V кристалографічної позиції $4c$ атомів Ni може спричинити зростання значень періоду елементарної комірки $a(x) Zr_{1-x}V_xNiSn$, що узгоджується з результатами структурних досліджень (рис. 1б). У такому випадку у термоелектричному матеріалі $Zr_{1-x}V_xNiSn$ одночасно зі структурними дефектами донорної природи (атоми V у позиції $4a$ атомів Zr) будуть генеруватися структурні дефекти акцепторної природи (у V менше $3d$ -електронів, ніж у Ni ($3d^84s^2$), а в забороненій зоні поблизу валентної зони ϵ_V утвориться домішкова акцепторна зона ϵ'_A .

Таким чином, проведені структурні дослідження $Zr_{1-x}V_xNiSn$ не дозволили несуперечливо пояснити зміни у просторовому розташуванні атомів, які приведуть до непрогнозованих змін електронної структури та кінетичних властивостей термоелектричного матеріалу.

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

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ϵ_F , ширини забороненої зони ϵ_g та кінетичних характеристик $Zr_{1-x}V_xNiSn$ розраховано розподіл густини електронних станів (DOS) (рис. 2) для упорядкованого варіанту структури, в якій проходить заміщення у позиції $4a$ атомів Zr на V .

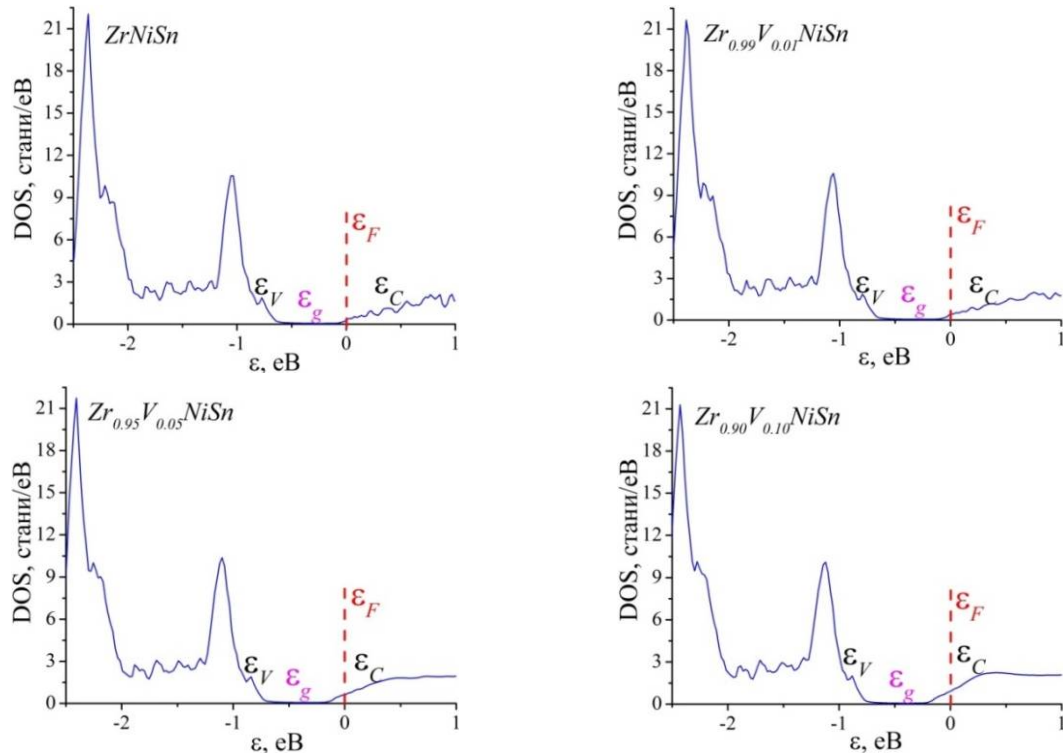


Рис. 2. Розподіл густини електронних станів DOS $Zr_{1-x}V_xNiSn$ для упорядкованої структури

Як видно з рис. 2, у напів-Гейслеровій фазі $ZrNiSn$ рівень Фермі ϵ_F розташований у донорній зоні ϵ_D^1 біля рівня протікання зони провідності ϵ_C , утвореній у результаті «априорного легування». Поки не будемо ідентифікувати природу такого легування. Оскільки заміщення атомів Zr на V генерує структурні дефекти донорної природи, то вже за найменших концентрацій V у $Zr_{1-x}V_xNiSn$ утвориться домішкова донорна зона ϵ_D^2 . Це приведе до росту концентрації донорів, а рівень Фермі ϵ_F наблизиться до рівня протікання зони провідності ϵ_C , що збільшить густину станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$. Перетин рівня Фермі ϵ_F зони провідності змінить провідність від активаційної до металічної [4]: на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ зникнуть активаційні ділянки, а значення опору ρ будуть рости з температурою. При цьому зміна значень $g(\epsilon_F)$ відбувається набагато повільніше.

Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS для упорядкованої структури $Zr_{1-x}V_xNiSn$ дозволяє моделювати поведінку питомого електроопору, коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$, термоелектричної потужності Z^* тощо. На рис. 2а наведена залежність, обернена до густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$, значення якої пропорційні питомому електроопору термоелектричного матеріалу $Zr_{1-x}V_xNiSn$. Можемо бачити, що з ростом концентрації донорної домішки V провідність $Zr_{1-x}V_xNiSn$ зростає. Якщо врахувати, що моделювання поведінки коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$ (рис. 4а) показують стрімке зменшення значень з ростом концентрації донорної домішки. Результати кінетичних та енергетичних досліджень $Zr_{1-x}V_xNiSn$ покажуть відповідність цих розрахунків реальним процесам у термоелектричному матеріалі.

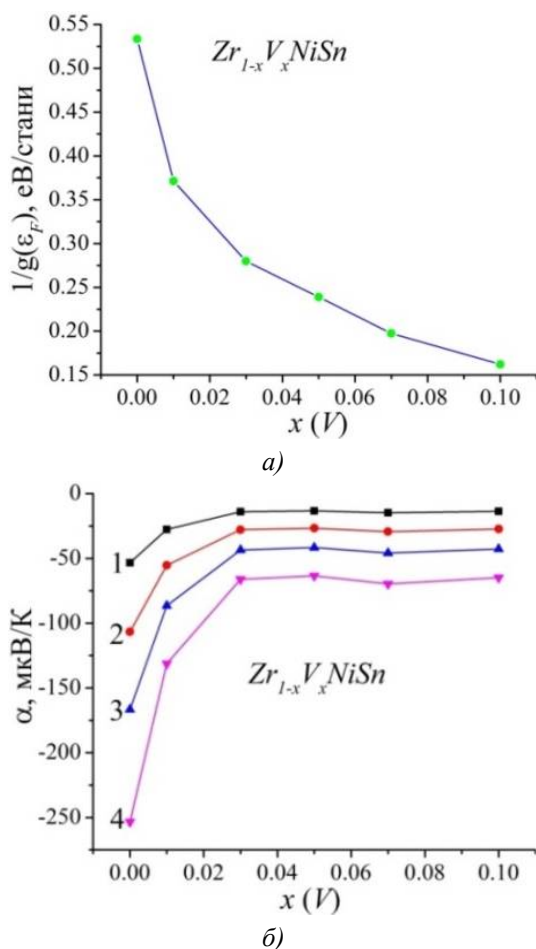


Рис. 3. Моделювання зміни значень $1/g(\epsilon_F)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ за температур: 1 – 80 K; 2 – 160 K; 3 – 250 K; 4 – 380 K (б) для упорядкованого варіанта структури $Zr_{1-x}V_xNiSn$

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

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α $Zr_{1-x}V_xNiSn$ наведені на рис. 4, 5. Залежності $\ln(\rho(1/T))$ (рис. 4) та $\alpha(1/T)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$ (рис. 5a) є типовими для СЛКН, а наявні активаційні ділянки вказують на кілька механізмів переносу заряду.

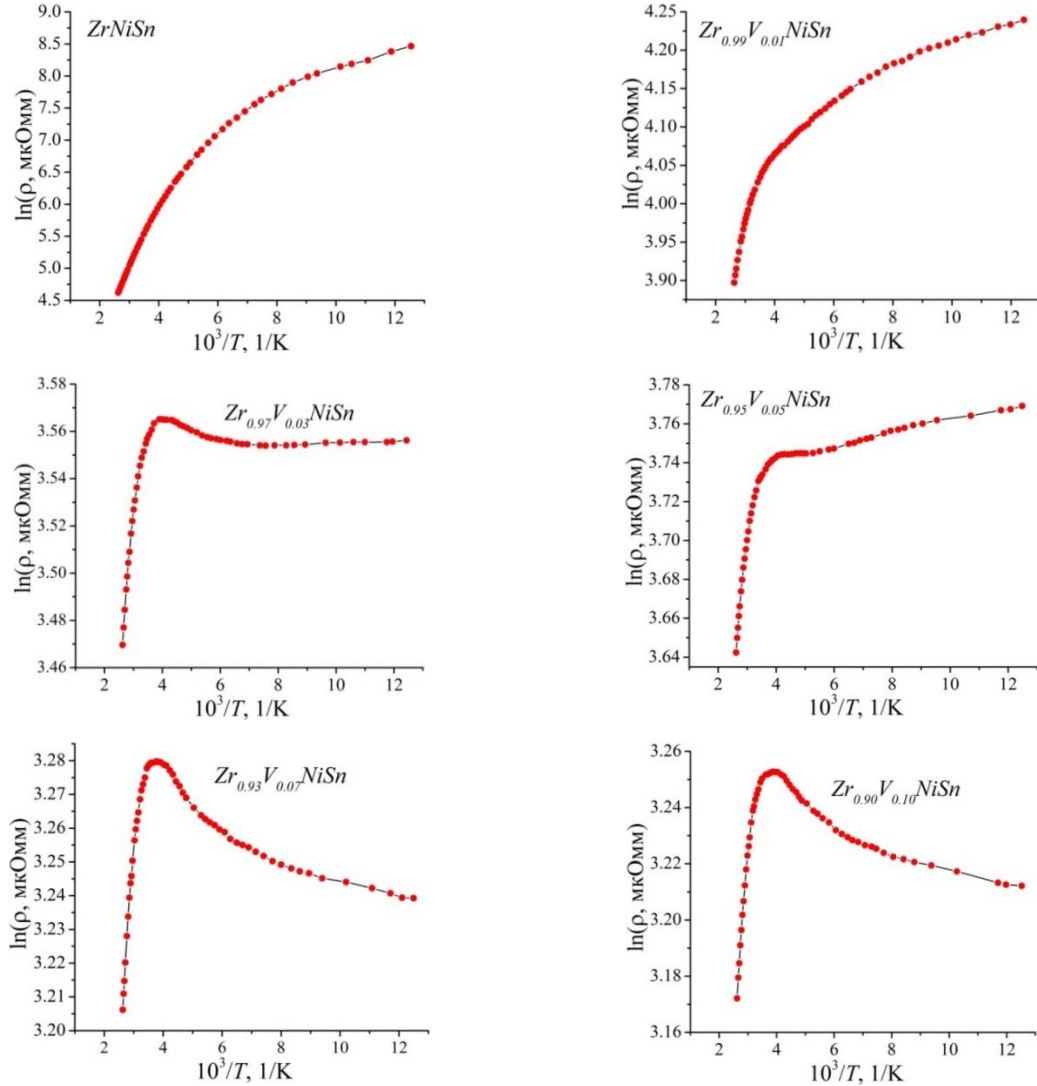


Рис. 4. Температурні залежності питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$

Залежності $\ln(\rho(1/T))$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$ описуються відомим співвідношенням [4]:

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1^{\rho}}{k_B T}\right) + \rho_3^{-1} \left(-\frac{\varepsilon_3^{\rho}}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де перший член за високих температур описує активацію носіїв струму ε_1^{ρ} з рівня Фермі ε_F на рівні протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність ε_3^{ρ} . У свою чергу, температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$ описуються залежністю [12]:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left(\frac{\varepsilon_i^{\alpha}}{k_B T} - \gamma + 1 \right), \quad (2)$$

де γ – параметр, що залежить від механізмів розсіювання. З високотемпературних ділянок залежностей $\alpha(1/T)$ обчислено енергії активації ϵ_1^α , які пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій, а з низькотемпературних – значення енергій активації ϵ_3^α , які пропорційні амплітуді модуляції дрібномасштабної флуктуації СЛКН [1,4]. Для $ZrNiSn$ за високих температур розраховано енергію активації електрона з рівня Фермі ϵ_F на рівень протікання зони провідності $\epsilon_1^p=97.6$ меВ, а за низьких температур – енергію активації стрибкової провідності $\epsilon_3^p=11.9$ меВ. З високо- та низькотемпературних ділянок залежності $\alpha(1/T)$ обчислені значення енергій активації $\epsilon_1^\alpha=83.8$ меВ та $\epsilon_3^\alpha=11.5$ меВ, відповідно.

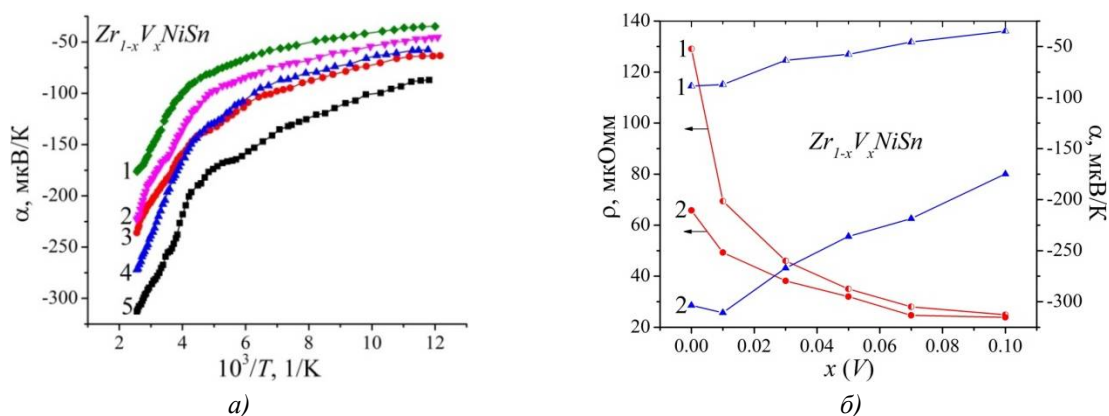


Рис. 5. Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$: 1 – $x=0.10$, 2 – $x=0.07$, 3 – $x=0.03$, 4 – $x=0.05$, 5 – $x=0.01$ (а) та зміна значень питомого опору $\rho(x, T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ за різних температур: 1 – 80 K, 2 – 380 K (б) у $Zr_{1-x}V_xNiSn$

Легування напів-Гейслерової фази $ZrNiSn$ атомами V приводить до зміни поведінки температурних та концентраційних залежностей питомого опору $\rho(x, T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (рис. 4,5). З результатів розрахунків DOS ми прогнозували, що заміщення атомів Zr на V буде генерувати у $Zr_{1-x}V_xNiSn$ структурні дефекти донорної природи, чому відповідатимуть від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$. Дійсно, як видно з рис. 5, значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$ за всіх концентрацій та температур залишаються від'ємними. Окрім того, генерування донорів приведе до збільшення концентрації вільних електронів, що зумовить зменшення значень питомого опору $\rho(x, T)$. Саме таку поведінку $\rho(x, T)$ можна бачити на рис. 5, 6а.

Абсолютно неочікуваним було збереження високотемпературних активаційних ділянок на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ для всіх досліджених зразків $Zr_{1-x}V_xNiSn$ (рис. 4). Наявність високотемпературної активації на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ вказує на розташування рівня Фермі ϵ_F у забороненій зоні напівпровідникового матеріалу. У свою чергу, від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$ свідчать, що рівень Фермі ϵ_F знаходиться у забороненій зоні біля зони провідності ϵ_C . Отриманий експериментальний результат не узгоджується з результатами моделювання енергетичних характеристик $Zr_{1-x}V_xNiSn$ для упорядкованого варіанту структури, в якій відбувається заміщення у позиції 4a атомів Zr на V , що генерує структурні дефекти донорної природи. Адже згідно розрахунків (рис. 2) вже за концентрацій $Zr_{1-x}V_xNiSn$, $x \geq 0.01$, рівень Фермі ϵ_F мав перетнути рівень протікання зони провідності та увійти у зону неперервних енергій, що приведе до металізації провідності.

Таким чином, наявність високотемпературної активації через розташування рівня Фермі ϵ_F у забороненій зоні $Zr_{1-x}V_xNiSn$ за всіх концентрацій V є свідченням того, що у напівпровіднику, окрім донорів, з'являються структурні дефекти акцепторної природи за невідомим механізмом. Акцептори захоплюють вільні електрони, зменшуючи їхню

концентрацію, та гальмують рух рівня Фермі ϵ_F до зони провідності. Оскільки у зразках $Zr_{1-x}V_xNiSn$ відбувається термічний закид електронів з рівня Фермі ϵ_F на рівень протікання зони провідності з енергією активації $\epsilon_1^p(x)$, то обчисливши з високотемпературних активаційних ділянок залежностей $\ln(\rho(1/T))$ (рис. 4) значення енергії $\epsilon_1^p(x)$, зможемо ідентифікувати характер руху рівня Фермі ϵ_F у забороненій зоні.

На рис. 6 показана зміна значень енергії активації $\epsilon_1^p(x)$ термоелектричного матеріалу $Zr_{1-x}V_xNiSn$. Уведення у напів-Гейслерову фазу $ZrNiSn$ найменшої в експерименті концентрації донорної домішки V прогнозовано змінює положення рівня Фермі ϵ_F , наблизивши його до рівня протікання зони провідності на відстань $\epsilon_1^p(x=0.01)=19.8$ меВ. Нагадаємо, що у напів-Гейслеровій фазі $ZrNiSn$ рівень Фермі ϵ_F знаходиться на відстані 97.6 меВ від рівня протікання зони провідності. При цьому на ділянці концентрацій $x=0-0.01$ швидкість руху рівня Фермі ϵ_F до зони провідності становить $\Delta\epsilon_F/\Delta x \approx 77.8$ меВ/% V .

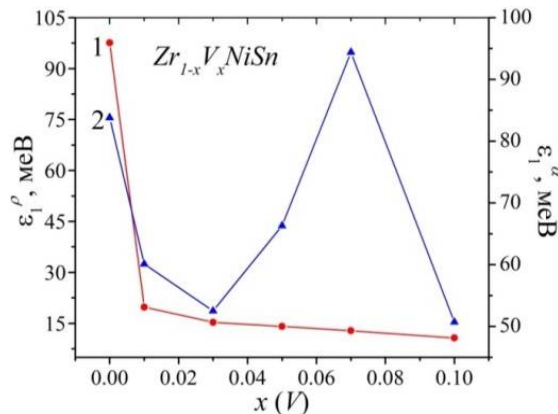


Рис. 6. Зміна значень енергій активації $\epsilon_1^p(x)$ (1) та ϵ_1^a (2) $Zr_{1-x}V_xNiSn$

Якби рівень Фермі ϵ_F і за більших концентрацій домішки V рухався до рівня протікання зони провідності з такою ж швидкістю, то вже при $x \approx 0.015$ він перетнув би цей рівень. Однак, за більших концентрацій домішки V швидкість руху рівня Фермі ϵ_F стрімко зменшилася. Так, за концентрації домішки $Zr_{1-x}V_xNiSn$, $x=0.03$, рівень Фермі ϵ_F підійшов до рівня протікання зони провідності на відстань $\epsilon_1^p(x=0.03)=15.3$ меВ. Тобто, на ділянці концентрацій $x=0.01-0.03$ швидкість руху рівня Фермі ϵ_F становить $\Delta\epsilon_F/\Delta x \approx 2.2$ меВ/% V , що в ~ 35 разів менше, ніж на ділянці концентрацій $x=0-0.01$. За ще більших концентрацій донорної домішки V рівень Фермі ϵ_F розташується біля рівня протікання зони провідності на відстані $\epsilon_1^p(x=0.05)=14.1$ меВ та $\epsilon_1^p(x=0.10)=10.7$ меВ. При цьому швидкість руху рівня Фермі ϵ_F на ділянці $x=0.03-0.10$ стає ще меншою і становить $\Delta\epsilon_F/\Delta x \approx 0.7$ меВ/% V , що на два порядки менше, ніж на ділянці $x=0-0.01$.

Кількість атомів V , уведених у структуру напів-Гейслерової фази $ZrNiSn$, змінювалася за лінійним законом. За формальними ознаками, якби в $Zr_{1-x}V_xNiSn$ відбувалося лише заміщення у позиції $4a$ атомів Zr на атоми V , то генерувалися б лише структурні дефекти донорної природи, концентрація яких росла також за лінійним законом. Це зумовило би лінійну зміну швидкості руху рівня Фермі ϵ_F до валетної зони $Zr_{1-x}V_xNiSn$. Однак, навіть за значної концентрації донорної домішки, $N_D^V \approx 1.9 \cdot 10^{21}$ см⁻³ для $Zr_{1-x}V_xNiSn$, $x=0.10$, рівень Фермі ϵ_F все ще знаходиться у забороненій зоні напівпровідника.

Причиною «гальмування» руху рівня Фермі ϵ_F у $Zr_{1-x}V_xNiSn$ може бути лише одна обставина – одночасне з донорами генерування акцепторів, які захоплюють вільні електрони, що змінює ступінь компенсації напівпровідника. Для підтвердження цього висновку з активаційних ділянок залежностей $\alpha(1/T)$ (рис. 5а) обчислено значення енергій активації ϵ_1^a (рис. 6), які відображають ступінь компенсації $Zr_{1-x}V_xNiSn$ (співвідношення іонізованих донорів

та акцепторів). З рис. 6 можемо бачити, що за незначних концентрацій домішки V значення енергії активації ε_1^a зменшується від $\varepsilon_1^a(x=0)=83.8$ меВ до $\varepsilon_1^a(x=0.01)=60.1$ меВ та $\varepsilon_1^a(x=0.03)=52.5$ меВ. Таке зменшення значень енергії активації ε_1^a у напівпровіднику електронного типу провідності вказує, що генеруються переважно донори. Можливим є генерування і акцепторів, однак число іонізованих донорів набагато перевищує число акцепторів.

За ще більших концентрацій домішки V , $x>0.03$, відбувається збільшення значень $\varepsilon_1^a(x)$, які досягають максимуму за $x=0.07$. Така поведінка $\varepsilon_1^a(x)$ однозначно засвідчує, що в напівпровіднику $Zr_{1-x}V_xNiSn$ генеруються акцептори з більшою швидкістю, ніж донори. Отриманий експериментальний результат не відповідає висновкам, зробленим з розрахунків розподілу густини електронних станів $Zr_{1-x}V_xNiSn$ за умови заміщення у позиції $4a$ атомів Zr на V , що генерує структурні дефекти донорної природи (рис. 2). Очевидно, у термоелектричному матеріалі $Zr_{1-x}V_xNiSn$ відбуваються непрогнозовані структурні зміни, які впливають на електронну структуру та кінетичні властивості. Завдання полягає в ідентифікації цих змін, що дозволить прогнозувати характеристики $Zr_{1-x}V_xNiSn$.

Уточнення кристалічної та електронної структур $Zr_{1-x}V_xNiSn$

Таким чином, структурні дослідження $Zr_{1-x}V_xNiSn$ за допомогою рентгенівського аналізу не виявили відхилень у просторовому розташуванні атомів, що дозволило побудувати модель упорядкованої структури напівпровідника. Однак, непрогнозована поведінка періоду елементарної комірки $a(x)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$ (рис. 1б) була лише сигналом того, що в структурі напівпровідникового твердого розчину відбуваються більш складніші структурні зміни, ніж просто заміщення у позиції $4a$ атомів Zr на атоми V . Модель електронної структури $Zr_{1-x}V_xNiSn$, побудована на результатах структурних досліджень для упорядкованого варіанту кристалічної структури, не відповідає результатам кінетичних характеристик, що також є сигналом про складніші, ніж припускали, структурні зміни у напівпровіднику.

Будь-яка сполука або, наприклад, напівпровідникові тверді розчини на основі фаз напів-Гейслера, лише тоді перейдуть у статус термоелектричного матеріалу, коли їхні структурні, енергетичні, кінетичні і т.д. характеристики будуть зрозумілими і прогнозованими. Тобто, досліджуючи напівпровідниковий твердий розчин $Zr_{1-x}V_xNiSn$ ми зобов'язані ідентифікувати причини, які спричиняють непрогнозовану поведінку його характеристик.

Відомо, що для розрахунку енергії електрона у першій зоні Бріллюена необхідно знати просторове розташування атомів (або їхню відсутність – вакансії) у вузлах елементарної комірки. З іншого боку, найменші структурні зміни впливають на локальну симетрію та розподіл густини електронних станів. Тому адекватність результатів розрахунку розподілу густини електронних станів DOS напівпровідникового матеріалу та результатів експериментальних досліджень енергетичних характеристик передбачає, що модель його кристалічної структури є адекватною просторовому розташуванню атомів у реальному матеріалі. Саме тому результати розрахунку електронної структури у співставленні з результатами, наприклад, кінетичних і/або енергетичних характеристик, дають можливість отримати інформацію про реальну структуру кристалу, яка недоступна рентгенівським методам дослідження [1].

Володіючи експериментальними результатами швидкості дрейфу рівня Фермі ε_F як енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$, шукали ступінь компенсації (співвідношення структурних дефектів акцепторної та донорної природи), яка задасть швидкість руху рівня Фермі ε_F максимально близькою до $\varepsilon_1^p(x)$. Розраховувалася електронна структура $Zr_{1-x}V_xNiSn$ для різних

варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки, так і ступеню зайнятості кристалграфічних позицій усіх атомів власними або чужими атомами. На основі нових результатів просторового розташування атомів у кристалічній структурі $Zr_{1-x}V_xNiSn$ уточнено розрахунок розподілу густини електронних станів та, зокрема, густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$, а також, наприклад, коефіцієнта термо-ерс за різних температур, які узгоджуються з результатами експериментальних досліджень.

На рис. 7а показано розподіл густини електронних станів для неупорядкованого варіанту структури напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}V_xNiSn$. З рис. 7а можемо бачити, що при заміщенні атомів Zr на V генеруються структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні генерується протяжна донорна зона ϵ_D^2 , яка займає значну частину забороненої зони ϵ_g і збільшується з ростом концентрації атомів V .

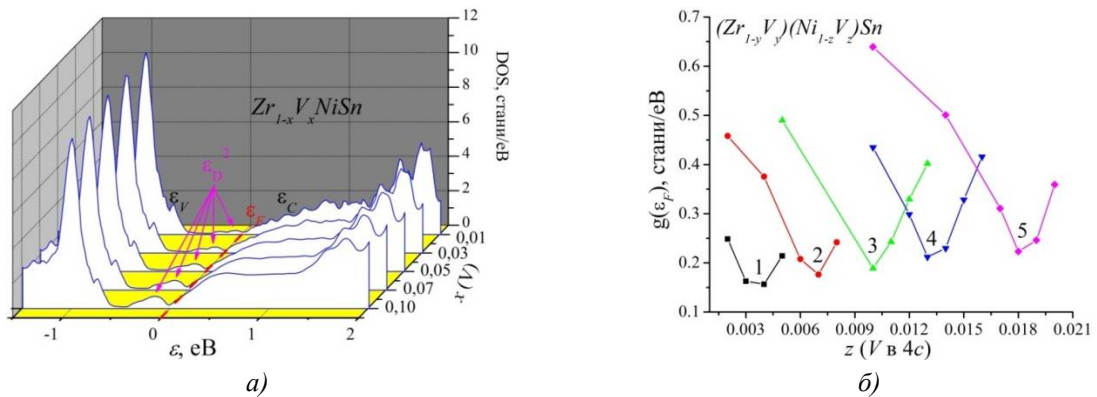


Рис. 7. Розрахунок DOS для неупорядкованої структури (а) та зміна значень густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$: 1 – $x=0.01$; 2 – $x=0.03$; 3 – $x=0.05$; 4 – $x=0.07$; 5 – $x=0.10$ (б) $Zr_{1-x}V_xNiSn$

Детальніше розглянемо припущення, зроблене при аналізі структурних характеристик $Zr_{1-x}V_xNiSn$, про можливе часткове зайняття атомами V позиції 4c атомів Ni . Адже таке заміщення, з одного боку, може спричинити збільшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$, що узгоджується з результатами структурних досліджень (рис. 1б). З іншого боку, бодай часткове зайняття атомами V ($3d^34s^2$) позиції 4c атомів Ni ($3d^84s^2$) генерує у кристалі структурні дефекти акцепторної природи, а в забороненій зоні утвориться домішкова акцепторна зона ϵ_A^1 . Даний результат також узгоджується з результатами кінетичних досліджень $Zr_{1-x}V_xNiSn$.

А тому було розраховано розподіл густини електронних станів (рис. 7б) для випадку, коли загальна концентрація атомів V (x) розподілена між двома позиціями: 4a атомів Zr (y) та 4c атомів Ni (z). В сумі атоми V (x) у позиціях 4a атомів Zr (y) та 4c атомів Ni (z) дорівнюють загальній концентрації домішки ванадію ($x=y+z$) у зразках $Zr_{1-x}V_xNiSn$: $x=0.01$, $x=0.03$, $x=0.05$, $x=0.07$ та $x=0.10$. При цьому формула напівпровідникового твердого розчину трансформується у $(Zr_{1-y}V_y)(Ni_{1-z}V_z)Sn$. Іншими словами, збільшуючи вміст атомів V у позиції 4c атомів Ni ми одночасно на таку ж кількість зменшуємо концентрацію V у позиції 4a атомів Zr і навпаки. При цьому, збільшуючи концентрацію акцепторів в $Zr_{1-x}V_xNiSn$ ми одночасно на таку ж величину зменшуємо концентрацію генерованих донорів. Тобто, співвідношення структурних дефектів акцепторної та донорної природи (ступінь компенсації) забезпечують розташування рівня Фермі ϵ_F у забороненій зоні.

На рис. 7б показано зміну густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ $(Zr_{1-y}V_y)(Ni_{1-z}V_z)Sn$ у залежності від концентрації атомів V у позиції 4c атомів Ni (z). Наприклад, для зразка $Zr_{1-x}V_xNiSn$, $x=0.01$, густина станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ проходить через мінімум за концентрації

V у позиції $4c$ атомів Ni $z \approx 0.004$ (рис. 7б, крива 1), а для зразка $Zr_{1-x}V_xNiSn$, $x=0.10$, залежність Фермі $g(\epsilon_F)$ проходить через мінімум за концентрації V у позиції $4c$ $z \approx 0.018$ (рис. 7б, крива 5).

Одночасне генерування донорів та акцепторів у різних співвідношеннях буде змінювати ступінь компенсації $Zr_{1-x}V_xNiSn$, що змінить положення рівня Фермі ϵ_F , а також значення густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$. Значення $g(\epsilon_F)$ будуть найменшими за умови, якщо генеровані акцептори (V у позиції $4c$) змінять ступінь компенсації у такий спосіб, що рівень Фермі ϵ_F розташується у забороненій зоні між рівнем протікання зони провідності та енергетичними станами донорної зони ϵ_D^2 (рис. 7б). Зрозуміло, що чим вищою буде загальна концентрація атомів V в $Zr_{1-x}V_xNiSn$, то мінімум на залежності густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ буде мати місце за більших концентрацій акцепторів (V у позиції $4c$). На рис. 8 показано результати моделювання розподілу густини електронних станів неупорядкованої структури $(Zr_{1-y}V_y)(Ni_{1-z}V_z)Sn$ для концентрацій атомів V в позиції $4c$ атомів Ni , де з'являється мінімум густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$, показані на рис. 7б.

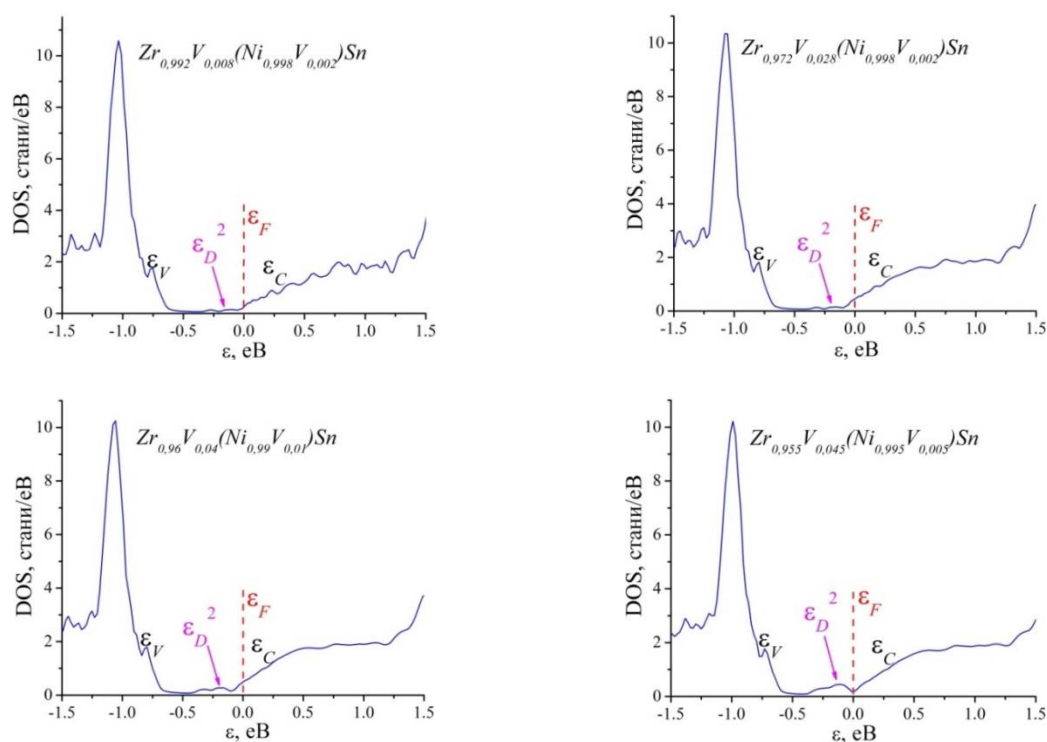


Рис. 8. Розрахунок DOS для неупорядкованої структури $(Zr_{1-y}V_y)(Ni_{1-z}V_z)Sn$ для концентрацій атомів V в позиції $4c$ атомів Ni , де з'являється мінімум густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$

Висновки

Таким чином, у результаті комплексного дослідження кристалічної та електронної структур, кінетичних та енергетичних характеристик термоелектричного матеріалу $Zr_{1-x}V_xNiSn$ встановлено механізм одночасного генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Показано, що енергетично доцільним є одночасне часткове зайняття атомами V ($3d^34s^2$) позиції $4c$ атомів Ni ($3d^84s^2$), що генерує структурні дефекти акцепторної природи (у V менше $3d$ -електронів, ніж у Ni), а також позиції $4a$ атомів Zr ($4d^25s^2$), генеруючи структурні дефекти донорної природи (у V більше d -електронів, ніж Zr). У забороненій зоні напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}V_xNiSn$ одночасно у різних співвідношеннях

з'являються енергетичні стани донорної ε'_D та акцепторної ε'_A зон (донорно-акцепторні пари), які визначають його механізми електропровідності.

Робота виконана в рамках гранту Міністерства освіти і науки України № 0118U003609.

Література

1. Romaka V.A., Romaka V.V. and Stadnyk Yu.V. *Intermetallic Semiconductors: Properties and Applications* (Lviv, Lvivska Polytechnika, 2011), 488 p.
2. Romaka V.V., Rogl P.-F., Carlini R. and Fanciulli C. Prediction of the thermoelectric Properties of Half-Heusler Phases from the Density Functional theory. In *Alloys and Intermetallic Compounds*, ed. by Artini C. (London-NY, Taylor & Francis Group, 2017, P. 286–323) [International Standard Book Number-13: 978-1-4987-4143-9 (Hardback)].
3. Анатычук Л.И. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства*. Справочник (Киев, Наукова думка, 1979), 768 с.
4. B.I. Shklovsky, A.L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Moscow: Nauka, 1979), 416 p.
5. 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 tupe, *Semiconductors*, 40(№ 11), 1289–1395 (2006).
6. Romaka V.A., Hlil E.K., Ya.V. Skolozdra, Rogl P., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Goryn' A.M. Features of the Mechanisms of Generation and “Healing” of Structural Defects in the Heavily Doped Intermetallic Semiconductor $n-ZrNiSn$, *Semiconductors*, 43(№ 9), 1115–1123 (2009).
7. Romaka V.V., Romaka L.P., Krayovskyy V.Ya., Stadnyk Yu.V. *Stannides of rare earths and transition metals* (Lviv, Lvivska Polytechnika, 2015), 224 p.
8. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Stadnyk Yu.V., Hlil E.K., Kraiovskii V.Ya., Goryn' A.M. Effect of the accumulation of excess Ni atoms in the crystal structure of the intermetallic semiconductor $n-ZrNiSn$, *Semiconductors*, 47(№ 7), 892–898 (2010).
9. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns analysis, *Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7* 378–381, 118–123 (2001).
10. Schrueter 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* 52, 188–209 (1995).
11. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. *Calculated Electronic Properties of Metals* (NY, Pergamon Press, 1978), 188 P.
12. Mott N.F., Davis E.A. *Electron processes in non-crystalline materials* (Oxford, Clarendon Press, 1979), 368 P.

Надійшла до редакції 10.09.2018

Ромака В.А., док. тех. наук, професор¹
Ромака Л.П., канд. хим. наук²
Стадник Ю.В., канд. хим. наук²
Ромака В.В., док. тех. наук, канд. хим. наук, доц.^{1,3}
Горынь А.М., канд. хим. наук²
Романов И.М.²

¹Национальный университет "Львовская политехника", ул. С. Бандеры, 12,
Львов, 79013, Украина, e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua;

²Львовский национальный университет им. И. Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов, 79005, Украина,
e-mail: lyubov.romaka@lnu.edu.ua;

³Институт исследований твердого тела, IFW-Dresden,
Гельмгольц штрассе, 20,01069, Дрезден, Германия

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ $Zr_{1-x}V_xNiSn$

Исследованы кристаллическая и электронная структуры, кинетические и энергетические характеристики термоэлектрического материала $Zr_{1-x}V_xNiSn$ в диапазонах: $T = 80-400$ К, $x = 0.01 - 0.10$. Установлены механизмы одновременного генерирования структурных дефектов акцепторной и донорной природы, которые определяют электропроводность материала. Показано, что энергетически целесообразно одновременное частичное занятие атомами V ($3d^34s^2$) позиции 4c атомов Ni ($3d^84s^2$), генерирующий структурные дефекты акцепторной природы и примесную акцепторную зону ϵ^1_A , а также позиции 4a атомов Zr ($4d^25s^2$), генерируя структурные дефекты донорной природы и примесную донорную зону ϵ^2_D . Библ. 12, Рис. 8.

Ключевые слова: электронная структура, электросопротивление, коэффициент термоЭДС.

V.A.Romaka, doc technic sciences, professor¹

L.P. Romaka, cand. chemical of science²

Yu.V. Stadnyk, cand. chemical of science²

V.V.Romaka, doc technic sciences, cand. chemical of science^{1,3},
assistant professor

A.M. Horyn, cand. chemical of science², **I.M. Romaniv**²

¹National University "Lvivska Politechnika", 12, S.
Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine;
e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

²Ivan Franko National University of Lviv, 6,
Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine;
e-mail: lyubov.romaka@lnu.edu.ua,

³Institute for Solid State Research, IFW-Dresden,
Helmholtzstr. 20, Dresden, 01069 Germany.

RESEARCH ON THE $Zr_{1-x}V_xNiSn$ THERMOELECTRIC MATERIAL

The crystalline and electronic structures, kinetic and energy characteristics of $Zr_{1-x}V_xNiSn$ thermoelectric material were investigated in the ranges: $T=80-400$ K, $x=0.01-0.10$. The mechanism of simultaneous generation of structural defects of the acceptor and donor nature, which determine the electric conductivity of material, was established. It was shown that

energetically expedient is simultaneous occupation of the 4c position of Ni ($3d^84s^2$) atoms by V ($3d^34s^2$) atoms, which generates structural defects of the acceptor nature and the impurity acceptor band ε^1_A as well as the 4a position of Zr ($4d^25s^2$) atoms, which generates structural defects of the donor nature and the impurity donor band. ε^2_D . Bibl. 12, Fig. 8.

Keywords: electronic structure, electrical resistivity, Seebeck coefficient.

References

1. Romaka V.A., Romaka V.V., Stadnyk Yu.V. (2011). *Intermetallic semiconductors: properties and applications*. Lviv: Lvivska Polytechnika.
2. Romaka V.V., Rogl P.-F., Carlini R., Fanciulli C. (2017). Prediction of the thermoelectric properties of Half-Heusler phases from the density functional theory. In *Alloys and Intermetallic Compounds*. (Artini C., Ed.) London-NY: Taylor & Francis Group.
3. Anatychuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskie ustroystva. Spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices. Handbook]*. Kyiv: Naukova Dumka [in Russian].
4. Shklovsky B.I., Efros A.L. (1979). *Electronic properties of doped semiconductors*. Moscow: Nauka [in Russian].
5. Romaka V.A., Frushart D., Stadnyk Yu.V., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Shelyapina M.G., Romaka L.P., Chekurin V.F. (2006). A condition of maximum power characteristic to intermetallic semiconductors of the *MgAgAs* structure type. *Semiconductors*, 40 (11), 1289–1395.
6. Romaka V.A., Hlil E.K., Ya.V. Skolozdra, Rogl P., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Goryn A.M. (2009). Features of the mechanisms of generation and “healing” of structural defects in the heavily doped intermetallic semiconductor *n-ZrNiSn*. *Semiconductors*, 43(9), 1115–1123.
7. Romaka V.V., Romaka L.P., Krayovskyy V.Ya., Stadnyk Yu.V. (2015). *Stanidy ridkisznozemelnykh ta perekhidnykh metaliv [Stannides of rare earth and transition metals]*. Lviv: Lvivska Polytechnika [in Ukrainian].
8. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Stadnyk Yu.V., Hlil E.K., Kraiovskii V.Ya., Goryn' A.M. Effect of the accumulation of excess Ni atoms in the crystal structure of the intermetallic semiconductor *n-ZrNiSn* (2010). *Semiconductors*, 47(7), 892–898.
9. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. (2001). WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis, *Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7* 378–381, 118–123.
10. 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 (1995). *Phys. Rev. B* 52, 188–209.
11. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. *Calculated electronic properties of metals* (1978). NY: Pergamon Press.
12. Mott N.F., Davis E.A. (1979). *Electron processes in non-crystalline materials*. Oxford: Clarendon Press.

Submitted 10.09.2018