

Ромака В.А.^{1,2}, Стаднык Ю.В.³, Рогль П.⁴, Ромака В.В.², Крайовский В.Я.²,
Лах О.И.⁵, Горынь А.М.³

¹Институт прикладных проблем механики и математики им. Я. Пидстрыгача НАН Украины,
ул. Научная, 3-б, Львов, 79060, Украина;

²Национальный университет “Львовская политехника”, ул. С. Бандеры, 12,
Львов, 79013, Украина;

³Львовский национальный университет им. И. Франко, ул. Кирилла и Мефодия, 6,
Львов, 79005, Украина;

⁴Институт физической химии Венского университета, Вена, А-1090, Австрия;

⁵АОЗТ «НВО «Термопрылад» им. В.И. Лаха, ул. Научная, 3, Львов, 79060, Украина

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛИЧЕСКОГО ПОЛУПРОВОДНИКА $n\text{-ZrNiSn}$

Исследованы структурные, энергетические, электрокинетические и магнитные характеристики интерметаллического полупроводника $n\text{-ZrNiSn}$, сильнолегированного примесью Ni. Предложен новый способ оптимизации параметров термоэлектрического материала на основе $n\text{-ZrNiSn}$, который использует особенности его кристаллической структуры. Установлен механизм аккумуляции в тетраэдрических пустотах соединения ZrNiSn как собственных избыточных атомов, так и примесных, что генерирует в полупроводнике неизвестные ранее энергетические уровни. Показано, что полученный термоэлектрический материал $(\text{Zr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Ni}_{1+x}\text{Sn}$ имеет высокую эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую в диапазоне исследованных температур.

Ключевые слова: кристаллическая и электронная структуры, полупроводник, электропроводность.

The structural, energy, electrokinetic and magnetic characteristics of intermetallic $n\text{-ZrNiSn}$ semiconductor heavily doped with Ni impurity are investigated. A new method for parameter optimization of thermoelectric material based on $n\text{-ZrNiSn}$ using peculiarities of its crystalline structure is proposed. The mechanism for accumulation in the tetrahedral voids of ZrNiSn compound of both intrinsic and impurity excess atoms generating previously unknown energy levels in the semiconductor is established. It is shown that the obtained thermoelectric material $(\text{Zr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Ni}_{1+x}\text{Sn}$ has high efficiency of thermal into electric energy conversion in the range of investigated temperatures.

Key words: crystal and electronic structures, semiconductor, conduction.

Введение

Известно, что оптимизация параметров термоэлектрических материалов для получения максимальных значений термоэлектрической добротности Z зависит от ряда факторов, в частности, концентрации носителей электрического тока, механизмов рассеяния, теплопроводности, выбора кристаллографической ориентации и т.п. [1]. А потому, выходя именно из

таких факторов, ниже будет предложен алгоритм нового способа оптимизации параметров термоэлектрического материала на основе интерметаллического полупроводника $n\text{-ZrNiSn}$.

Анализируя результаты исследований полупроводника $n\text{-ZrNiSn}$, а также термоэлектрических материалов на его основе в разных исследовательских центрах [2-6], мы обнаружили наличие существенных отличий (на порядки) в значениях параметров при одинаковых температурах, в частности, значений удельной электропроводности, коэффициента термоЭДС, коэффициента теплопроводности и магнитной восприимчивости. Поскольку чистота исходных компонентов соединения $ZrNiSn$ есть практически одинаковой во всех исследовательских лабораториях, а также подобными являются методики синтеза, так что провоцирует невоспроизводимость характеристик $n\text{-ZrNiSn}$ и практически выводит его из круга материалов, которые могут применяться при преобразовании тепловой энергии в электрическую?

В предложенной работе мы не только нашли причину такого поведения характеристик $n\text{-ZrNiSn}$, а на основе найденных решений предлагаем новый способ оптимизации параметров термоэлектрического материала на базе полупроводника $n\text{-ZrNiSn}$, используя выявленные особенности его кристаллической и электронной структур. Этому предшествовали следующие соображения.

1. Мы исходили из того, что свойства полупроводника в значительной степени определяются концентрацией и типом примесей, а также глубиной их залегания и соотношением концентраций акцепторов и доноров (степенью компенсации) [7]. А потому анализировались структурные дефекты $n\text{-ZrNiSn}$, как один из источников примесных состояний полупроводника. Так, в [6] было установлено, что кристаллическая структура соединения $ZrNiSn$ есть неупорядоченной – кристаллографическая позиция атомов Zr ($4d^25s^2$) до ~ 2 ат.% ($y \leq 0.02$) занята атомами Ni ($3d^84s^2$), что порождает структурные дефекты донорной природы и делает полупроводник сильнолегированным и компенсированным (СЛКП) [7]. Именно такой способ «самолегирования» или «априорного легирования» [8] обеспечивает электронный тип проводимости полупроводника. При наличии данного структурного дефекта формула соединения трансформируется и имеет следующий вид $(Zr_{1-y}Ni_y)NiSn$. Кроме того, было установлено, что при определенных условиях, в частности, при введении в соединение $ZrNiSn$ атомов редкоземельных металлов происходит упорядочение ее структуры – атом наименьшего размера Ni ($r_{Ni} = 0.125$ нм) поворачивается из позиции Zr ($r_{Zr} = 0.160$ нм) в собственную позицию [6].
2. Анализируя диаграмму фазовых равновесий системы $Zr\text{-}Ni\text{-}Sn$, мы обратили внимание на то, что рядом с соединением $ZrNiSn$ (структурный тип $MgAgAs$, пространственная группа $F\bar{4}3m$) существует соединение $ZrNi_2Sn$ (структурный тип $MnCu_2Al$, пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Больше того, оказалось, что кристаллические структуры указанных соединений являются родственными [9]. Отличие между ними состоит в том, что в соединении $ZrNiSn$ координация атомов Ni вокруг атомов Sn является тетраэдрической, в то же время в $ZrNi_2Sn$ – октаэдрической. Отсутствие центра симметрии в $ZrNiSn$ обусловлено наличием сильных тетраэдрических ковалентных связей между атомами, которые, с одной стороны, являются рудательством полупроводниковых свойств соединения, а с другой, образуют в элементарной ячейке объем, незанятый атомами (тетраэдрическая пустота), который составляет ~ 24 % от общего (рис. 1).

Под термином «родственность» кристаллографы понимают следующее. Если

гипотетически предположить, что в тетраэдрических пустотах $ZrNiSn$ могут располагаться атомы наименьшего размера Ni и рассматривать пустоту как вакансию (Vac) кристаллографической позиции $4d$, то занятие атомом Ni позиции $4d$ (заполнение вакансии) приведет к изменению симметрии кристалла и реализации при определенных концентрациях Ni соединения $ZrNi_2Sn$.

Исходя именно из родственности кристаллических структур соединений $ZrNiSn$ и $ZrNi_2Sn$, мы задались следующими вопросами:

а) могут ли атомы Ni в соединении $ZrNiSn$ не гипотетически, а практически, кроме собственной кристаллографической позиции и частично, до 2 ат.%, в позиции Zr [6], располагаться в тетраэдрических пустотах кристаллической структуры $ZrNiSn$, генерируя при этом раньше неизвестные структурные дефекты, которые приведут к перераспределению электронной плотности полупроводника и изменят его свойства? Другими словами, могут ли имеющиеся в структуре тетраэдрические пустоты играть роль ловушек и накапливать как избыточные атомы компонентов соединения $ZrNiSn$, так и другие контролируемые или нет примесные атомы?

б) если в тетраэдрической пустоте $ZrNiSn$ накапливает определенное число атомов, например, Ni , то образованный структурный дефект имеет донорную, акцепторную или нейтральную природу?

в) сколько избыточных атомов наименьшего размера Ni может накапливать в элементарной ячейке полупроводник, не изменяя при этом его кристаллическую структуру?

Ниже, на основе результатов экспериментальных исследований и теоретических расчетов мы покажем, что в соединении $ZrNiSn$ атомы Ni одновременно могут занимать как собственную кристаллографическую позицию и частично позицию атомов Zr [6], а также располагаться в тетраэдрических пустотах кристаллической структуры соединения (рис. 1), генерируя ранее неизвестные структурные дефекты донорной природы. Другими словами, реализуется ситуация, при которой в кристалле $ZrNiSn$ накапливается избыточное количество атомов Ni_{1+x} , а формула соединения имеет вид $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$. При определенном числе избыточных атомов Ni образовывается другое соединение $ZrNi_2Sn$. Именно механизм аккумуляции в тетраэдрических пустотах соединения $ZrNiSn$ как избыточных атомов, так и примесных, генерирует в полупроводнике новые энергетические уровни, которые и являются причиной невоспроизводимости характеристик n - $ZrNiSn$, синтезированных в разных исследовательских центрах [2-6].

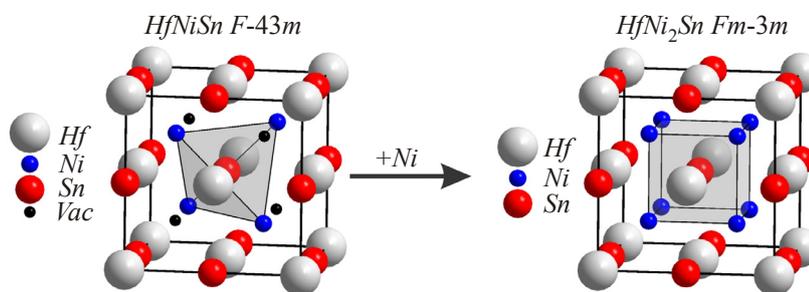


Рис. 1. Трансформация кристаллической структуры соединения $ZrNiSn$ в $ZrNi_2Sn$ при аккумуляции избыточных атомов Ni_{1+x} в тетраэдрических пустотах (занятие атомами Ni вакантных позиций).

Укажем, что выявленный нами новый способ легирования полупроводника электронного типа проводимости n - $ZrNiSn$ донорной примесью Ni соответствует условию получения максимальных значений коэффициента термоэлектрической мощности [10].

Методики исследований

Исследовалась кристаллическая структура, распределение электронной плотности (DOS), электрокинетические, магнитные и энергетические характеристики $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$. Образцы синтезированы в лаборатории Института физической химии Венского университета. Структурные исследования проведены для образцов состава $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x = 0 \div 1.0$ а электрокинетические и магнитные – $x = 0 \div 0.10$. Методом рентгеноструктурного анализа получены значения периодов кристаллической решетки $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x = 0 \div 0.10$, и установлены ее параметры: координаты атомов, тепловые параметры, занятость кристаллографических позиций [11]. Использовались массивы данных, полученные методом порошка с пошаговой регистрацией интенсивности брегговских отражений (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $Cu_{\alpha 1}$ -излучение; $8^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$). Расчеты, связанные с расшифровкой и уточнением кристаллической структуры $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, выполнены с использованием программы WinCSD [12]. Химический и фазовый составы образцов контролировались с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM, Zeiss Supra 55VP) и микрозондового анализатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Расчет DOS выполнено в рамках метода KKR-CPA-LDA (программа AkaiKKR [13]). Измерялись температурные и концентрационные зависимости удельного сопротивления (ρ), коэффициента термоЭДС (α) и магнитной восприимчивости (χ) $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ в диапазонах: $T = 80 \div 400$ К, $N_D^{Ni} \approx 9.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.005$) $\div 1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.10$) и напряженности магнитного поля $H \leq 10$ кГс.

Исследование кристаллической структуры $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$

Рентгеновские фазовый и структурный анализы показали, что исследованные образцы $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0 \leq x \leq 0.30$, и $0.65 \leq x \leq 1.0$, являются однофазными, рентгеновские дифрактограммы индексируются в структурных типах $MgAgAs$ и $MnCu_2Al$, соответственно, а брегговский фактор несоответствия R_{Br} модели кристаллической структуры экспериментальным результатам структурных исследований не превышает 1% (табл.). Состав полупроводникового твердого раствора $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x \leq 0.30$, фиксирует границу растворимости атомов Ni в структуре соединения $ZrNiSn$. В то же время, образцы составов $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0.30 \leq x \leq 0.65$ не являются однофазными, указывая на отсутствие непрерывного твердого раствора между соединениями $ZrNiSn$ и $ZrNi_2Sn$.

Экспериментальным свидетельством того, что в исследованных образцах содержится избыточное количество атомов Ni_{1+x} , концентрация которых соответствует составу шихты исходных компонентов, являются результаты измерения концентрации атомов Ni на поверхности образцов (табл.). При этом, что является принципиально важным, пространственное расположение атомов основной матрицы соединений составов $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0 \leq x \leq 0.30$, и $0.65 \leq x \leq 1.0$, не изменяется. На это указывают малые значения фактора несоответствия R_{Br} экспериментальных результатов и модельного расположения атомов в пространстве, присущих структурным типам $MgAgAs$ и $MnCu_2Al$ (табл.).

Поскольку нас интересует соединение $ZrNiSn$, то возникает закономерный вопрос, а где же аккумулируются избыточные атомы Ni_{1+x} в $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0 \leq x \leq 0.30$, и какая природа генерированных при этом структурных дефектов, которые и определяют свойства полупроводника?

Уточнение кристаллической структуры образцов $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0 \leq x \leq 0.30$, показало, что в случае расположения избыточных атомов Ni_{1+x} в кристаллографической позиции $4d$ (в

тетраэдрической пустоте) фактор несоответствия не превышает 0.8 %, что даже немного некорректно, поскольку превышает точность измерительного комплекса. Таким образом, легирование полупроводника $n\text{-ZrNiSn}$ атомами Ni приводит к образованию точечных структурных дефектов – атомов Ni в междоузлии (в тетраэдрических пустотах), тип которых будет установлен из результатов расчета электронной структуры и электрокинетических свойств полупроводника.

Таблица

Структурные и металлографические характеристики $ZrNi_{1+x}Sn$, ($0 \leq x \leq 1$)

Состав соединений	$ZrNi_{1+x}Sn$ ($0 \leq x \leq 0.3$)		$ZrNi_{1+x}Sn$ ($0.65 \leq x \leq 1$)
Пространственная группа	$F\bar{4}3m$, $MgAgAs$		$Fm\bar{3}m$, $MnCu_2Al$
Состав (SEM), ат.%	$Zr_{32.5}Ni_{35.5}Sn_{32.5}$	$Zr_{31.5}Ni_{37.5}Sn_{31.0}$	$Zr_{27.5}Ni_{46.7}Sn_{27.0}$
Состав (EPMA), ат.%	$Zr_{33.1}Ni_{33.8}Sn_{33.1}$	$Zr_{33.0}Ni_{34.0}Sn_{33.0}$	$Zr_{25.6}Ni_{48.9}Sn_{25.6}$
a (нм)	0.611173(2)	0.611081(3)	0.627252(7)
R_{Br} (%)	0.0084	0.0069	0.0172
Параметры атомов:			
Zr в $4a$ (0, 0, 0)	–	–	–
B_{iso} (10^2 нм ²)	0.92(4)	0.57(6)	0.41(11)
Sn в $4b$ (1/2, 1/2, 1/2)	–	–	–
B_{iso} (10^2 нм ²)	0.36(3)	0.38(5)	0.54(9)
Ni в позиции:	$4d$ (3/4, 3/4, 3/4)	$8c$ (1/4, 1/4, 1/4)	Ni в позиции:
$Ni/Vac.$	0.09/3.91	0.13/3.87	$Ni/Vac.$
B_{iso} (10^2 нм ²)	0.86(4)	0.87(5)	B_{iso} (10^2 нм ²)
Ni в $4c$ (1/4, 1/4, 1/4)	–	–	Ni в $4c$ (1/4, 1/4, 1/4)
B_{iso} (10^2 нм ²)	0.86(4)	0.87(5)	B_{iso} (10^2 нм ²)

Уточнение кристаллической структуры образцов также разрешило установить важный результат, который в дальнейшем поможет идентифицировать тип дефектов, которые генерируются в кристалле. Оказалось, что легирование $n\text{-ZrNiSn}$ атомами Ni сопровождается упорядочением кристаллической структуры полупроводника через возвращение атомов Ni , из кристаллографической позиции Zr в собственную кристаллографическую позицию (рис. 2). Если учесть, что именно атомы Ni , частично занимая кристаллографическую позицию Zr , генерируют в кристалле структурные дефекты донорной природы, то упорядочение кристаллической структуры при введении избыточных атомов Ni_{1+x} будет сопровождаться уменьшением концентрации доноров («залечивание» структурных дефектов донорной природы). Как видно из рис. 2, при концентрации избыточных атомов Ni_{1+x} , что соответствует составам $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x \geq 0.07$, в кристалле отсутствуют структурные дефекты донорной природы, связанные с «априорным легированием» полупроводника.

Таким образом, структурные исследования $n\text{-ZrNiSn}$, сильнолегированного атомами Ni , подтвердили сделанное высшее предположение, что в кристалле может аккумулироваться избыточное количество атомов Ni_{1+x} в тетраэдрических пустотах. При этом, в полупроводнике

происходит динамическое изменение степени компенсации через уменьшение концентрации дефектов донорной природы, связанных с уменьшением количества структурных дефектов донорной природы (атомов Ni_y в позиции Zr). Вместе с тем, структурные исследования не могут идентифицировать природу дефектов, которые возникли при аккумуляровании атомов Ni_{1+x} в тетраэдрических пустотах полупроводника.

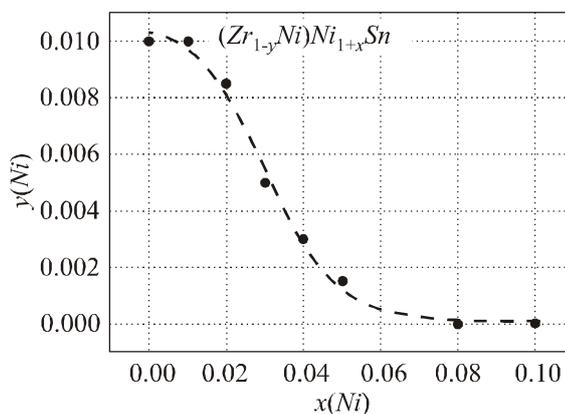


Рис. 2. Динамика изменения концентрации атомов Ni_y в кристаллографической позиции Zr $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x \leq 0.10$.

Исследование распределения электронной плотности $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$

Для прогнозирования поведения уровня Ферми ϵ_F , ширины запрещенной зоны ϵ_g , электрокинетических и магнитных характеристик n - $ZrNiSn$, легированного атомами Ni , проведен расчет распределения электронной плотности с учетом вноса избыточных атомов Ni_{1+x} , расположенных в тетраэдрических пустотах структуры полупроводника. Принимая во внимание, что введение в соединение $ZrNiSn$ избыточных атомов Ni_{1+x} упорядочивает ее кристаллическую структуру, расчет DOS проведено для случая упорядоченной кристаллической структуры. Введение избыточных атомов Ni_{1+x} к концентрациям $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0 \leq x \leq 0.30$, принципиально не изменяет форму распределения электронной плотности в соответствии с гибридизацией между всеми элементами (рис. 3). Имеет место увеличение «хвостов» зон непрерывных энергий, которое приводит к незначительному уменьшению значений эффективной запрещенной зоны (рис. 4 а, вставка) $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$.

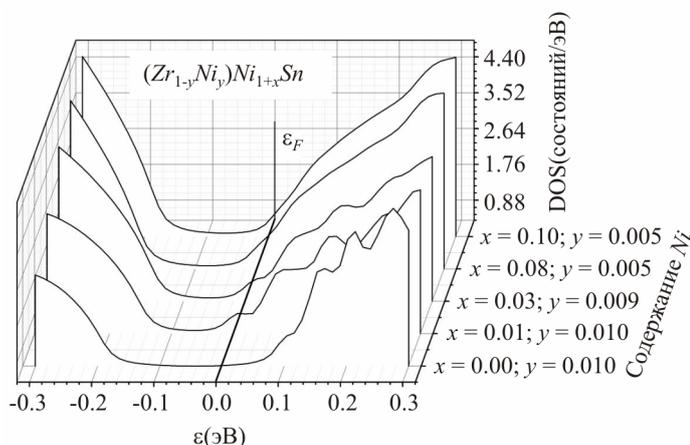


Рис. 3. Расчет изменения профилей границ зон непрерывных энергий $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$.

Как видно на рис. 4 б, при увеличении концентрации атомов Ni_{1+x} плотность состояний на уровне Ферми $DOS\varepsilon_F$ $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ также увеличивается, а уровень Ферми движется в направлении зоны проводимости (рис. 4 а, зависимость 1). Такое в полупроводнике возможно лишь при условии его легирования донорной примесью. Необходимо указать, что результаты расчета положения уровня Ферми относительно края зоны проводимости $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ носит более сложный характер, чем равномерный дрейф под действием введенной в полупроводник электронного типа проводимости донорной примеси Ni . Кроме дрейфа, вызванного уменьшением степени компенсации полупроводника, имеет место также и уменьшение значений эффективной запрещенной зоны ε_g от $\varepsilon_g(x=0) = 287.7$ мэВ до $\varepsilon_g(x=0.01) = 181.7$ мэВ через увеличение «хвостов» зон, что изменяет профиль зон непрерывных энергий (рис. 4 а, вставка).

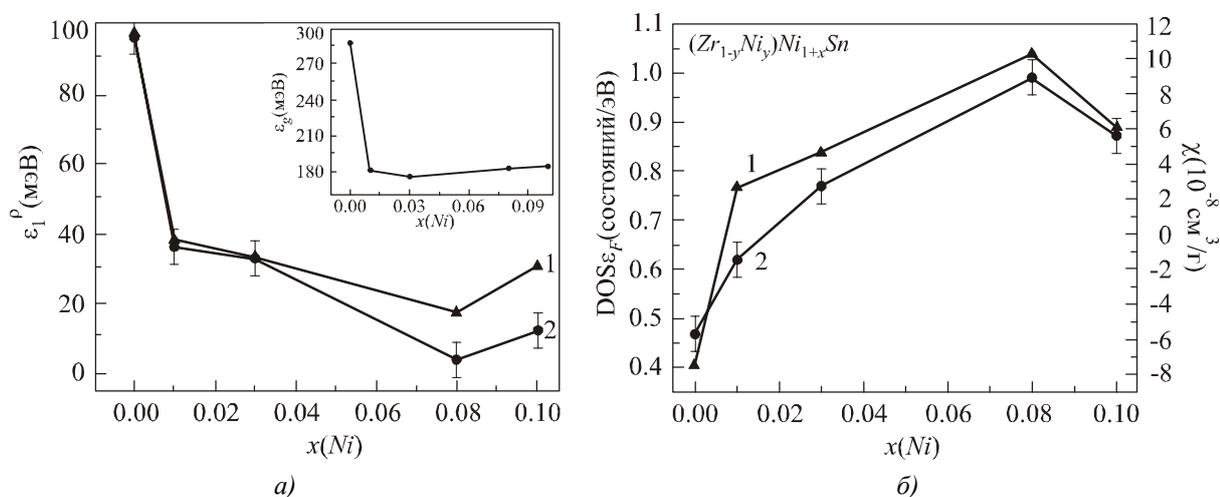


Рис. 4. Изменение значений энергии активации ε_1^p с уровня Ферми на уровень «протекания» зоны проводимости (а): 1 – из зависимостей $\ln\rho(1/T)$; 2 – расчет; вставка – ширины запрещенной зоны ε_g и плотности состояний на уровне Ферми $DOS\varepsilon_F$ (1), магнитной восприимчивости χ (2) при $T = 300$ К (б) $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn_x$.

Таким образом, результаты расчета распределения электронной плотности $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn_x$, выполненные на основе результатов структурных исследований, указывают на донорную природу генерированных структурных дефектов, а экспериментальные исследования разрешат проверить адекватность результатов расчета, а следовательно и выбранной модели структуры полупроводника.

Исследование магнитных характеристик $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$

Исследования полевых и температурных зависимостей магнитной восприимчивости χ $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ дали дополнительную информацию относительно причин, которые определяют изменение электронной структуры полупроводника. На рис. 4 б приведены результаты измерений значений $\chi(x)$ при $T = 300$ К и напряженности магнитного поля $H = 10$ кГс. Известно, что n - $ZrNiSn$ является слабым диамагнетиком ($\chi_{x=0} = -0.057 \cdot 10^{-6}$ см³/г) [8]. Введение незначительных концентраций атомов Ni_{1+x} уменьшает диамагнитную составляющую $\chi_{x=0.01} = -0.015 \cdot 10^{-6}$ см³/г, а при концентрации $x \geq 0.03$ полупроводник становится парамагнетиком Паули и $\chi_{x=0.03} = 0.027 \cdot 10^{-6}$ см³/г. В таком случае, магнитную восприимчивость $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ определяют основные носители тока, а ее значения

пропорциональны концентрации свободных электронов n (для парамагнетика Паули $\chi \sim n$). Принимая во внимание, что зависимость $\chi(x)$ в $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, возрастает, можем утверждать, что в кристалле генерируются структурные дефекты донорной природы при занятии атомами Ni тетраэдрических пустот.

Исследование электрокинетических характеристик $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$

Температурные зависимости удельного электросопротивления $\ln\rho(1/T)$ и коэффициента термоЭДС $\alpha(1/T)$ для образцов $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x = 0 \div 0.10$, представлены на рис. 5 и являются типичными для легированных и компенсированных полупроводников с высоко- и низкотемпературными активационными участками. Из таких участков зависимостей $\ln\rho(1/T)$ вычислено значение энергии активации с уровня Ферми ε_F на уровень «протекания» зоны проводимости (ε_1^p) и прыжки электронов (ε_3^p) по состояниям с энергиями, близкими к ε_F , а из зависимостей $\alpha(1/T)$ – значение энергий активации ε_1^α и ε_3^α , пропорциональные амплитуде модуляции зон непрерывных энергий и мелкомасштабной флуктуации, соответственно [14].

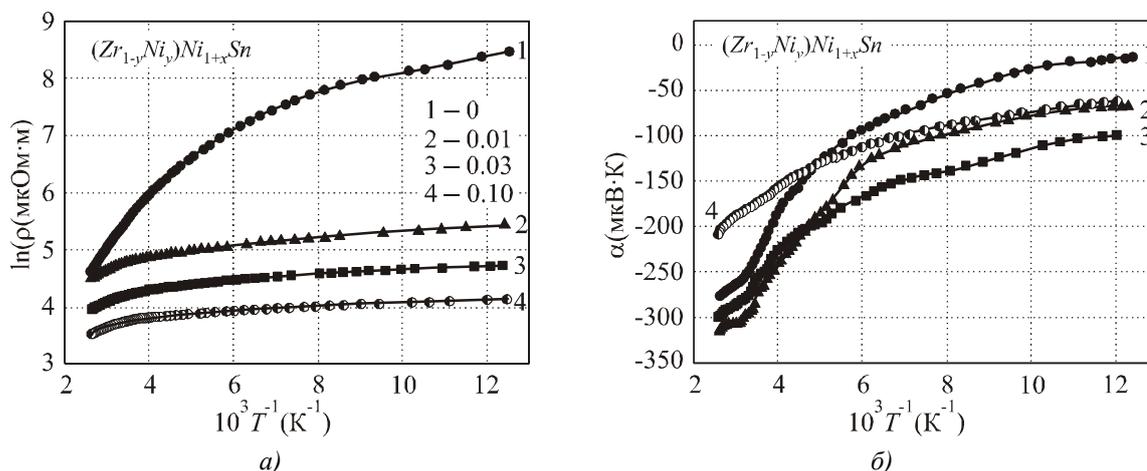


Рис. 5. Температурные зависимости удельного электросопротивления ρ (а) и коэффициента термоЭДС α (б) $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$: 1 - $x = 0$; 2 - $x = 0.01$; 3 - $x = 0.03$; 4 - $x = 0.10$.

Как видно из рис. 5 б и 6 б, коэффициент термоЭДС $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x = 0$, (n - $ZrNiSn$) имеет отрицательные значения, а электроны являются основными носителями тока. Это – известный и ожидаемый результат, который связан с донорной природой собственных структурных дефектов полупроводника через частичное занятие атомами Ni , кристаллографической позиции Zr («априорное легирование») [6]. В таком случае, уровень Ферми ε_F расположится вблизи дна зоны проводимости на расстоянии $\varepsilon_1^p(x = 0) = 97.6$ мэВ от уровня «протекания», а $\varepsilon_1^\alpha(x = 0) = 83.8$ мэВ – определяет амплитуду модуляции зон непрерывных энергий n - $ZrNiSn$ (рис. 4 а).

Введение в соединение $ZrNiSn$ наименьших концентраций атомов Ni_{1+x} приводит к стремительному уменьшению значений удельного электросопротивления, например, при 80 К, от значений $\rho(x = 0) = 4751.1$ мкОм·м до $\rho(x = 0.01) = 231.0$ мкОм·м и $\rho(x = 0.10) = 62.8$ мкОм·м. Такое поведение зависимости $\rho(x)$ свидетельствует, что в кристалле образованы структурные дефекты донорной природы, концентрация которых возрастает при увеличении содержания

атомов Ni_{1+x} . И это не смотря на то, что, как следует из структурных исследований, введение избыточных атомов Ni_{1+x} сначала уменьшает число структурных дефектов донорной природы через возвращение атомов Ni_y из позиции Zr в собственную кристаллографическую позицию.

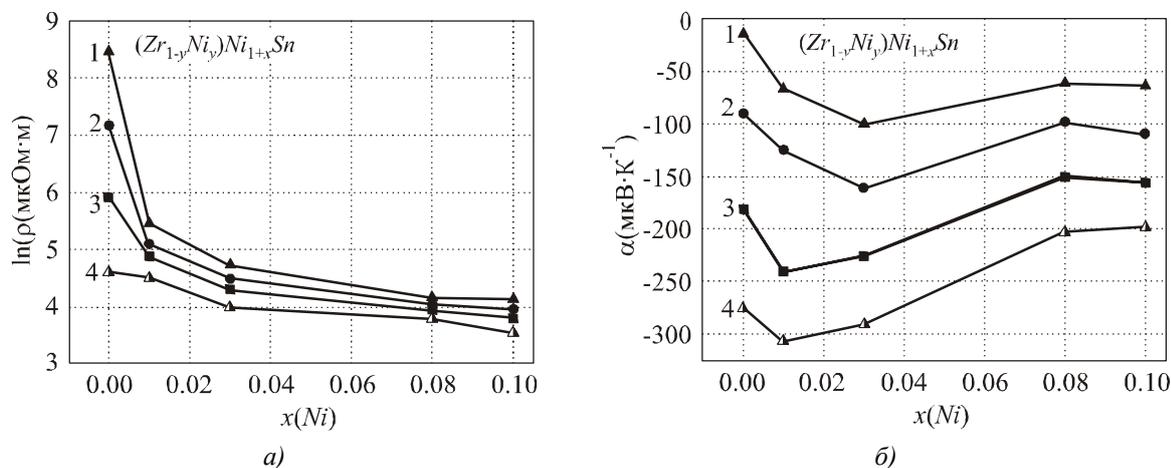


Рис. 6. Изменение значений удельного электросопротивления ρ (а) и коэффициента термоЭДС α (б) $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ при разных температурах: 1 – $T = 80 K$; 2 – $T = 160 K$; 3 – $T = 250 K$; 4 – $T = 380 K$.

Таким образом, результаты электрокинетических исследований $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ позволяют сделать вывод относительно донорного типа дефектов, генерированных в кристалле соединения $ZrNiSn$ при введении избыточных атомов Ni_{1+x} и аккумуляцию этих атомов в тетраэдрических пустотах структуры. При этом степень компенсации полупроводника уменьшается, а зависимость на рис. 2 описывает динамику изменения числа разных типов структурных дефектов $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$.

Доказательством того, что в кристалле генерируются структурные дефекты донорной природы при введении избыточных атомов Ni_{1+x} , является характер дрейфа уровня Ферми в направлении зоны проводимости (рис. 4 а, зависимость 1). Можем видеть, что введение в $n-ZrNiSn$ наименьших концентраций примесных атомов Ni_{1+x} сопровождается стремительным уменьшением значений энергии активации ε_1^p из уровня Ферми на уровень протекания зоны проводимости от $\varepsilon_1^p(x=0) = 97.6$ мэВ до $\varepsilon_1^p(x=0.01) = 38.3$ мэВ. С другой стороны, раз уменьшается степень компенсации полупроводника, то вполне логичным является уменьшение значений амплитуды модуляции зон непрерывных энергий [7] до значений $\varepsilon_1^\alpha(x=0.01) = 51.4$ мэВ и $\varepsilon_1^\alpha(x=0.10) = 31.9$ мэВ. Кроме того, именно благодаря этому при низких температурах происходит уменьшение длины прыжка электрона ε_3^p по состояниям, близким к энергии Ферми от значений $\varepsilon_3^p(x=0) = 11.5$ мэВ до $\varepsilon_3^p(x=0.01) = 4.4$ мэВ и $\varepsilon_3^p(x=0.08) = 1.4$ мэВ. Можем указать, что концентрация введенных в $n-ZrNiSn$ примесных атомов Ni_{1+x} оказалась недостаточной для пересечения уровнем Ферми уровня протекания зоны проводимости и реализации перехода проводимости диэлектрик-металл [7].

Таким образом, наблюдаемое в эксперименте стремительное уменьшение значений удельного электросопротивления $\rho(x)$ (рис. 6 а), энергии активации $\varepsilon_1^p(x)$ с уровня Ферми на уровень протекания зоны проводимости (рис. 4 а), а также отрицательные значения коэффициента термоЭДС $\alpha(x)$ связаны как с увеличением концентрации дефектов донорной природы, так и уменьшением энергетического зазора между зонами непрерывных энергий,

который упрощает переход электронов с донорных уровней в зону проводимости СЛКП $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$. Данное утверждение уточняет вывод структурных исследований и подтверждает такой, сделанный как на основе результатов расчета электронной структуры полупроводника, так и его магнитных характеристик.

Коэффициент термоэлектрической мощности $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$

Максимальные значения коэффициента термоэлектрической мощности Z^* ($Z^* = \alpha^2\sigma$, где α – коэффициент термоЭДС, σ – удельная электропроводность) достигаются при условии, когда еще высокими являются значения коэффициента термоЭДС и еще большими стали значения удельной электропроводности полупроводникового твердого раствора $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ [10]. При этих условиях на зависимостях $Z^*(x)$ имеют место экстремумы при всех исследованных температурах. На рис. 7 а представлена зависимость $Z^*(x)$, из которой можем видеть, что значение коэффициента термоэлектрической мощности в $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ является большим, чем в нелегированном полупроводнике $n-ZrNiSn$. Кроме того, с увеличением температуры абсолютные значения $Z^*(T)$ лишь возрастают (рис. 7 б). Учитывая, что расчеты показывают незначительный (на ~ 5%) рост коэффициента теплопроводности κ для $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x = 0.03$, значение термоэлектрической добротности Z при данной концентрации примеси будут большими, чем в нелегированном полупроводнике $n-ZrNiSn$.

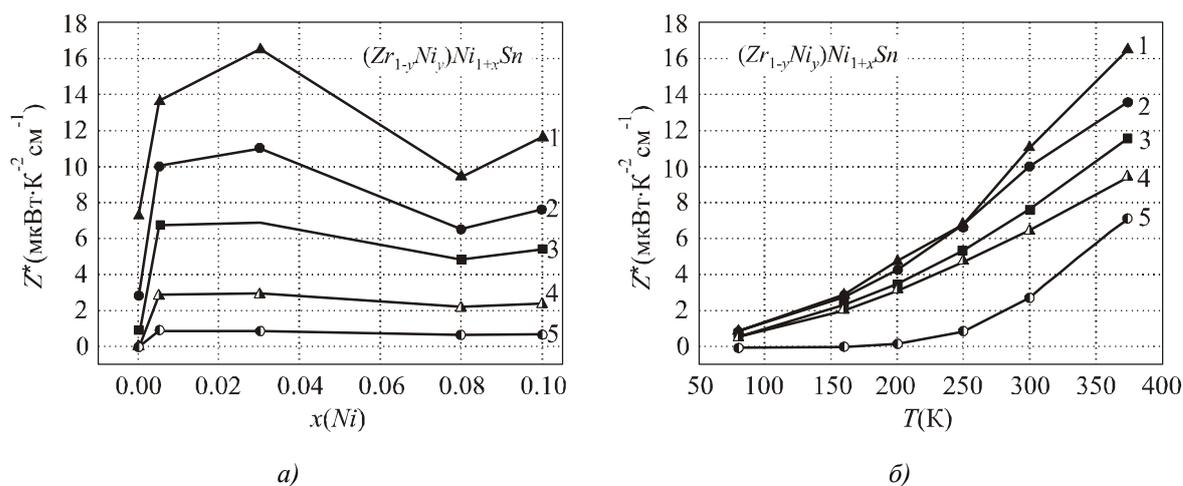


Рис. 7. Изменение значений коэффициента термоэлектрической мощности Z^* $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ при изменении состава (а): 1 – $T = 375 \text{ K}$; 2 – $T = 300 \text{ K}$; 3 – $T = 250 \text{ K}$; 4 – $T = 160 \text{ K}$; 5 – $T = 80 \text{ K}$ и температуры (б): 1 – $x = 0.03$; 2 – $x = 0.005$; 3 – $x = 0.10$; 4 – $x = 0.08$; 5 – $x = 0$.

Выводы

Результатом проведенного комплекса исследований кристаллической структуры, энергетического спектра, электрокинетических и магнитных характеристик интерметаллического полупроводника $n-ZrNiSn$, сильнолегированного донорной примесью Ni , является выявление эффекта аккумуляции избыточных атомов Ni_{1+x} в тетраэдрических пустотах структуры $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ до концентраций $0 \leq x \leq 0.30$, а также установление донорной природы такого структурного дефекта. Использование этого эффекта для легирования полупроводника является новым механизмом оптимизации параметров термоэлектрического материала на основе $n-ZrNiSn$. Показано, что полученный

термоэлектрический материал $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ имеет высокую эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую в диапазоне исследованных температур.

Работа выполнена в рамках грантов Национальной академии наук Украины (№ 0106U000594) Министерства образования и науки, молодежи и спорта Украины (№ ДР 0111U001088).

Литература

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: [справочник]. / Л.И. Анатычук – К.: Наукова думка, 1979. – 768 с.
2. Tritt T.M. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View / T.M. Tritt // MRS Bulletin. – 2006. – Vol. 31. – 188 p.
3. Effect of substitutions on the thermoelectric figure of merit of half-Heusler phases at 800 °C / S.R. Culp, S.J. Poon, N. Hickman [at et] // Appl. Phys. Letters. – 2006. – Vol. 88, No. 16. – 042106-1-3 p.
4. High temperature thermoelectric properties of $NiZrSn$ half-Heusler compounds / Y. Kawaharada, H. Uneda, H. Muta [at et] // J. of Alloys and Compounds – 2004. – Vol. 364. – 59 p.
5. Transport properties of pure and doped $MNiSn$ ($M = Zr, Hf$) / C. Uher, J. Yang, S. Hu [at et] // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 59, No. 13. – 8615 p.
6. Особенности интерметаллического полупроводника $n-ZrNiSn$, сильно легированного атомами редкоземельных металлов / В.А. Ромака, D. Fruchart, Е.К. Hlil [и др.] // ФТП – 2010. – Т. 44, Вып. 3. – С. 310.
7. Шкловский Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников. / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос – М.: Наука, 1979, 416 с.
8. Ромака В.А. Интерметалічні полупроводники: свойства и применение / В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник – Львов: Львовская политехника, 2011. – 488 с.
9. Ferro R. Intermetallic Chemistry / R. Ferro, A. Saccone – Amsterdam: Elsevier, 2008 – p. 786.
10. Условия достижения максимальных меченный коэффициента термоэлектрической мощности в интерметаллических полупроводниках структурного типа $MgAgAs$ / В.А. Ромака, Д. Фрушарт, Ю.В. Стадник [и др.] // ФТП. – 2006. – Т. 40, Вып. 11. – 1309 с.
11. Pecharsky V.K. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. / V.K. Pecharsky, P.U. Zavalij – NY: Springer, 2005. – 713 p.
12. Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalii P.Yu., Pecharsky V.K., Fundamenskii V.S. CSD – universal program package for single crystal or powder structure data treatment // 12 Eur. Crystallogr. Meeting / Coll. Abstr., Vol. 3, Moscow: Nauka, 1989. – 155 p.
13. First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys / M. Schroter, H. Ebert, H. Akai [at et] // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 52. – 188 p.
14. Особенности проводимости сильно легированного акцепторной примесью In интерметаллического полупроводника $n-ZrNiSn$ / В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, В.В. Ромака [и др.] // ФТП. – 2007. – Т. 41, Вып. 9. С. 1059.

Поступила в редакцию 23.10.2012.