

УДК 537.32; 538.93

Ромака В.А.^{1,2}, Рогль П.³, Стаднык Ю.В.⁴, Ромака Л.П.⁴, Качаровский Д.⁵,
Крайовский В.Я.², Корж Р.О.², Горынь А.М.⁴

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

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

³Венский университет, ул. Верингерштрассе, 42, Вена, А-1090, Австрия;

⁴Львовский национальный университет им. Ивана Франко, ул. Кирилла и Мефодия, 6,
Львов, 79005, Украина;

⁵Институт низких температур и структурных исследований им. В. Тшебетовского Польской
Академии наук, ул. Окольна, 2, Вроцлав, 50-422, Польша

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЗМОВ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$

Исследованы кристаллическая и электронная структуры, температурные и концентрационные зависимости магнитной восприимчивости, удельного электросопротивления и коэффициента термоЭДС термоэлектрического материала $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ в диапазонах: $T = 80 - 400$ К, $x = 0.01 - 0.10$. Впервые получено увеличение значений коэффициента термоэлектрической мощности $Z^(x)$ при легировании n - $ZrNiSn$ атомами редкоземельного металла Ce в результате реализации валентного состояния Ce^{4+} , что приводит к генерации в кристалле структурных дефектов донорной природы, а твердый раствор $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ делает перспективным термоэлектрическим материалом.*

Ключевые слова: электронная структура, электросопротивление, коэффициент термоЭДС.

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.

Введение

Попытки получить термоэлектрические материалы с высокой эффективностью преобразования тепловой энергии в электрическую [1] путем легирования полупроводника n - $ZrNiSn$ атомами редкоземельных металлов (R) не увенчались успехом [2-4]. В [5] показано, что при замещении Zr атомами R в кристалле генерируются структурные дефекты акцепторной природы, что вызывает дрейф уровня Ферми ϵ_f от зоны проводимости и приводит к возрастанию значений удельного сопротивления и уменьшению коэффициента термоЭДС.

Дело в том, что при формировании твердых тел при участии R атомов их валентные электроны идут на образование химических связей или переходят в зону проводимости, а электроны частично заполненной $4f$ -оболочки в результате небольшого размера (~ 0.04 нм) остаются локализованными на ионном остоле. Типичное значение валентности редкоземельных металлов $3+$ (R^{3+}). Это означает, что R атом покидают 3 валентных электрона, их $4f$ -оболочка заполнена частично, а генерированный в $Zr_{1-x}R_xNiSn$ дефект имеет акцепторную природу. Во всех исследованных ранее твердых растворах $Zr_{1-x}R_xNiSn$ [6] валентность R атомов составляла $3+$, а для $4f$ -электронов всегда реализовывался случай максимальной локализации: соответствующие электронные оболочки вели себя как атомные и характеризовались теми же квантовыми числами L, S, J , что и состояния соответствующего изолированного иона.

В ряде редкоземельных металлов, в частности, Ce и Sm, Eu, Yb валентность, наряду $3+$, может соответственно иметь значения $4+$ и $2+$ (аномальная валентность) [7]. Так, в случае Ce^{3+} $4f$ -оболочка содержит 1 неспаренный электрон ($4f^1$), но является пустой ($4f^0$) в случае валентности Ce^{4+} (атом Ce покидают 4 валентных электрона). Это приводит к тому, что для соответствующих атомов различные валентные состояния являются энергетически близкими и атомы редкоземельных элементов могут содержать в среднем дробное число $4f$ -электронов (промежуточная валентность (intermediate valence) [7]). В полупроводниковых соединениях при участии R металлов, $4f$ -уровень располагается вблизи зоны проводимости (ϵ_c).

Таким образом, можно ожидать, что в случае легирования полупроводника $n-ZrNiSn$, например, атомами Ce их $4f$ -оболочка может оказаться нестабильной. Поэтому возникла идея использовать свойство Ce изменять валентность при легировании $n-ZrNiSn$, что может привести к генерированию в кристалле структурных дефектов теперь донорной природы и отвечать условию получения материала с высокой эффективностью преобразования тепловой энергии в электрическую [8]. В свою очередь, исследование магнитной восприимчивости соединений с Ce в парамагнитной области позволяет идентифицировать степень застройки $4f$ -оболочки [9].

Целью работы является изучение механизмов проводимости $n-ZrNiSn$, легированного Ce , что позволит прогнозировать поведение кинетических характеристик $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ и исследовать условия получения материала с высокой эффективностью преобразования тепловой энергии в электрическую.

Методики исследований

Исследовались кристаллическая структура, распределение плотности электронных состояний (DOS), магнитные, электрокинетические и энергетические характеристики $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$. Образцы синтезированы в лаборатории Института физической химии Венского университета. Методом рентгеноструктурного анализа (порошковый метод) получены массивы данных (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $Si_{k\alpha 1}$), а с помощью программы Fullprof [10] рассчитаны структурные характеристики. Химический и фазовый составы образцов контролировались с помощью микронзондового анализатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Расчеты электронной структуры проводились методами Корринги-Кона-Ростокера (KKR) в приближении когерентного потенциала (CPA) и локальной плотности (LDA) [11] с использованием обменно-корреляционного потенциала Moruzzi-Janak-Williams [12]. Точность расчетов положения уровня Ферми ϵ_f составляет ± 8 мэВ. Измерялись температурные и концентрационные зависимости удельного электросопротивления (ρ), коэффициента термоЭДС (α) относительно меди и магнитной восприимчивости (χ) (метод Фарадея) образцов

$Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ в диапазонах: $T = 80 - 400$ К, $N_D^{Ce} \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.01$) \div $1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.10$) при напряженности магнитного поля $H \leq 10$ кЭ.

Структурные исследования $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$

Микронзондовый анализ концентрации атомов на поверхности образцов $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ показал их соответствие исходным составам шихты, а рентгеновские фазовый и структурный анализы не выявили следов других фаз. Замещение атомов меньшего размера Zr ($r_{Zr} = 0.1602$ нм) атомами Ce ($r_{Ce} = 0.172$ нм) ожидаемо ведет к увеличению значений периода элементарной ячейки $a(x)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ (рис. 1).

Уточнение кристаллической структуры $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ методом порошка с одновременным уточнением изотропных параметров атомного замещения и занятости кристаллографической позиции Zr ($4a$) показало, что наименьшее значение коэффициента несоответствия модели кристаллической структуры и массива брэгговских отражений получено для модели, в которой занятость позиции атомов Zr (Ce) для $x \geq 0.01$, составляет 100 %. Иными словами, как и в предыдущих случаях $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ [6], происходит упорядочение кристаллической структуры, что делает ее устойчивой к температурным и временным изменениям, создавая предпосылки для получения материала со стабильными характеристиками. Напомним, что структура n - $ZrNiSn$ неупорядочена в силу частичного, до ~ 1 % ($y \approx 0.01$), занятия атомами Ni ($3d^{84}s^2$) позиции $4a$ атомов Zr ($4d^{25}s^2$), что порождает структурные дефекты донорной природы и объясняет природу проводимости электронного типа, а формула соединения имеет вид $(Zr_{1-y}Ni_y)NiSn$ [6].

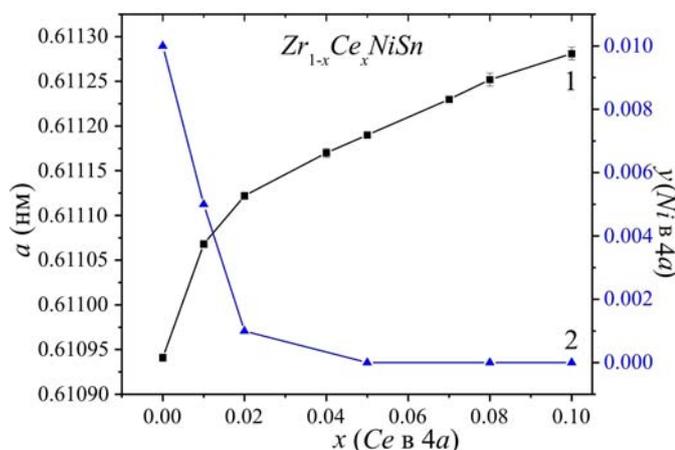


Рис. 1. Изменение значений периода элементарной ячейки $a(x)$ (1) и концентрации $y(x)$ атомов Ni в позиции $4a$ атомов Zr (2) $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$.

С другой стороны, упорядочение кристаллической структуры $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ для $x > 0.01$ свидетельствует, что на участке $x = 0 - 0.02$ атомы Ni покидают позицию атомов Zr ($4a$) (рис. 1): происходит «залечивание» структурных дефектов донорной природы, сопровождающееся уменьшением концентрации доноров. Одновременно при замещении Zr атомами Ce в той же кристаллографической позиции $4a$ в кристалле могут генерироваться или структурные дефекты акцепторной природы, при реализации валентного состояния Ce^{3+} , или донорной, когда валентным является состояние Ce^{4+} .

Таким образом, легирование n - $ZrNiSn$ атомами редкоземельного элемента Ce путем замещения Zr сопровождается одновременным уменьшением числа дефектов донорной

природы (атомы Ni в позиции $4a$ атомов Zr) и генерированием в этой же позиции дефектов донорной или акцепторной природы в зависимости от валентного состояния Ce . Возникает вопрос, а какой является валентность Ce в $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ и испытывает ли она изменения при изменении концентрации? Ведь эти параметры являются ключевыми для расчетов электронной структуры твердого раствора. Очевидно определение валентного состояния Ce в $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ является необходимым условием для понимания механизмов проводимости полупроводника.

Исследование магнитного состояния Ce в $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$

Легирование слабого диамагнетика $n-ZrNiSn$ ($\chi = -0.07 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{Г}$) [6] наименьшей в эксперименте концентрацией Ce ($x = 0.01$) порождает возникновение парамагнитного состояния, а небольшие значения магнитной восприимчивости ($\chi = 0.23 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{Г}$), отсутствие зависимости от напряженности магнитного поля и температуры указывает на парамагнетизм Паули (рис. 2).

В таком случае магнитную восприимчивость $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ определяют свободные электроны, а ее значения пропорциональны плотности электронных состояний на уровне Ферми $g(\epsilon_F)$ (для парамагнетика Паули $\chi \sim g(\epsilon_F)$). Принимая во внимание, что в интервале концентраций $x = 0 - 0.08$ зависимость $\chi(x)$ в $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ возрастает, можно предположить генерирование в кристалле структурных дефектов донорной природы. Отсутствие магнитного момента в образцах $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ (парамагнетизм Паули) является следствием отсутствия неспаренного электрона на $4f$ -оболочке (она является пустой ($4f^0$)), а потому валентным является состояние Ce^{4+} . Однако остается непонятным уменьшение значений $\chi(x)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ при $x > 0.08$, указывающее на уменьшение $g(\epsilon_F)$. Одной из причин такого поведения $\chi(x)$ может быть генерирование в кристалле акцепторов по неизвестному пока механизму, однако это предположение требует детального исследования.

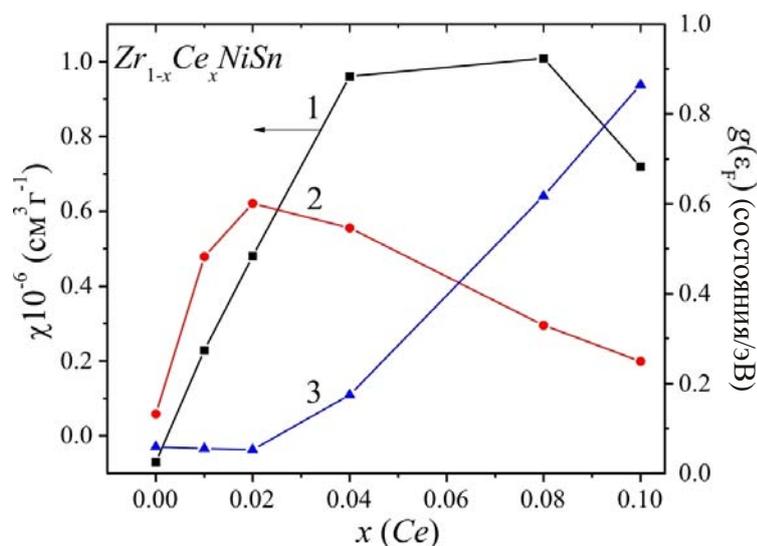


Рис. 2. Изменение значений магнитной восприимчивости χ при $T = 276 \text{ K}$ (1) и плотности электронных состояний на уровне Ферми $g(\epsilon_F)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ для случаев валентности Ce^{4+} (2) и Ce^{3+} (3).

Таким образом, исследование магнитной восприимчивости $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ показало, что атомы Ce не имеют локального магнитного момента на интервале концентраций $x = 0 - 0.08$, а генерированные структурные дефекты имеют донорную природу.

Исследование электронной структуры $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$

Для прогнозирования поведения уровня Ферми ϵ_F , ширины запрещенной зоны ϵ_g и кинетических характеристик $n-ZrNiSn$, легированного Ce , проведены расчеты плотности электронных состояний (DOS) для упорядоченного варианта структуры и валентных состояний Ce^{3+} и Ce^{4+} (рис. 3).

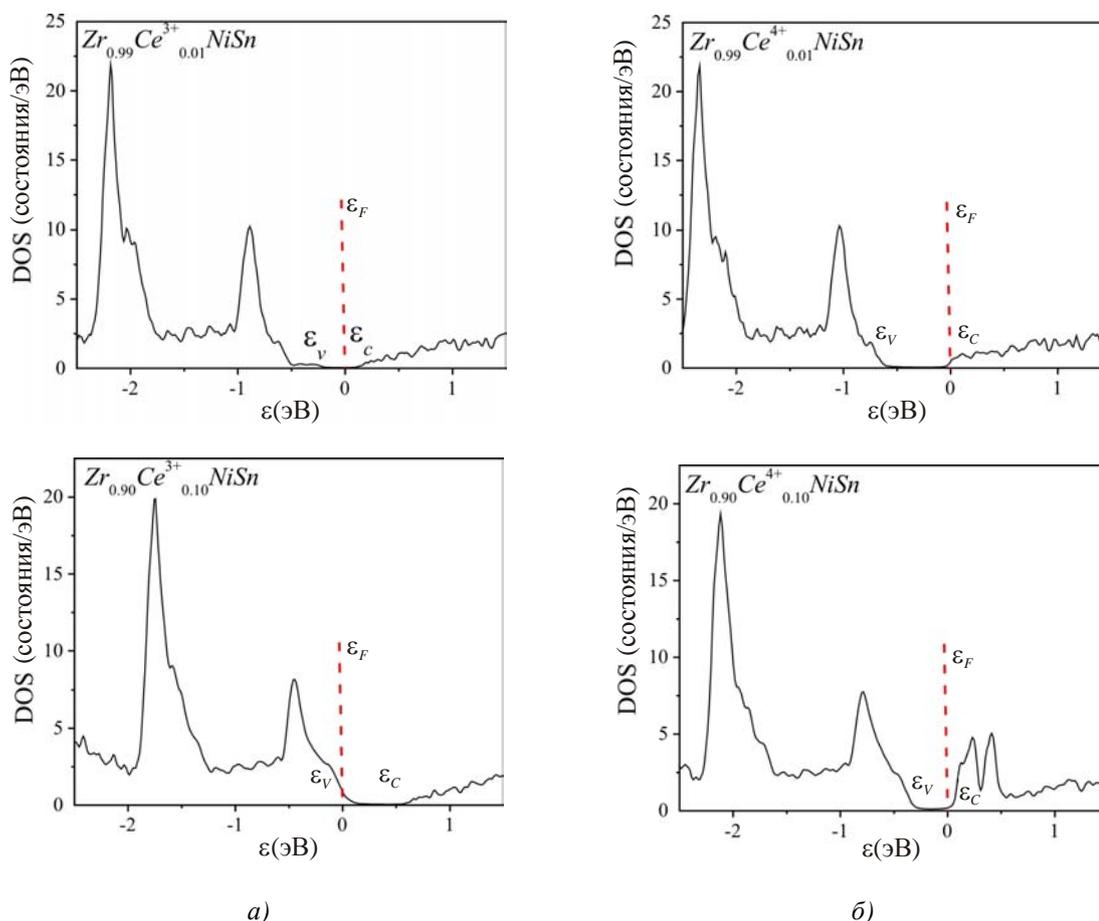


Рис. 3. Расчеты плотности электронных состояний DOS $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ для Ce^{3+} (а) и Ce^{4+} (б).

Как и ожидалось, в случае Ce^{3+} в кристалле генерируются структурные дефекты акцепторной природы, а потому при увеличении концентрации примеси уровень Ферми ϵ_F движется от края зоны проводимости ϵ_C к валентной зоне ϵ_V $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$, которую пересечет при $x \approx 0.05$. В случае Ce^{4+} происходит перестройка зоны проводимости ϵ_C , уменьшается ширина запрещенной зоны, а уровень Ферми ϵ_F фиксируется вблизи зоны проводимости в силу донорной природы дефектов, генерируемых в кристалле.

В данном контексте интересным выглядит сравнение результатов изменения значений магнитной восприимчивости паулиевского парамагнетика $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ и плотности электронных состояний на уровне Ферми $g(\epsilon_F)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ для случаев валентного состояния Ce^{3+} и Ce^{4+} (рис. 2). Расчеты показывают, что в случае Ce^{3+} , когда в кристалле генерируются акцепторы, плотность состояний $g(\epsilon_F)$ незначительно уменьшается на участке $x = 0 - 0.02$, проходя через минимум при $x \approx 0.02$, который связан с прохождением уровнем Ферми ϵ_F середины запрещенной зоны. При $x > 0.02$ происходит перекомпенсация полупроводника и дырки становятся основными носителями тока, а уровень Ферми приближается к валентной

зоне, которую пересечет при $x \approx 0.06$, что сопровождается увеличением значений плотности состояний на уровне Ферми $g(\epsilon_F)$. То есть, изменение плотности состояний на уровне Ферми $g(\epsilon_F)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ для случая Ce^{3+} не согласуется с ходом зависимости магнитной восприимчивости $\chi(x)$, которая в пределах концентрации $x = 0.06$ проходит через максимум и в дальнейшем незначительно уменьшается.

Вместе с тем, характер изменения значений плотности состояний на уровне Ферми $g(\epsilon_F)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ для случая Ce^{4+} , когда в кристалле генерируются доноры, является близким к зависимости $\chi(x)$ (рис. 2), что подтверждает ранее сделанный вывод о валентном состоянии Ce^{4+} . Обращаем внимание на факт расщепления зоны проводимости ϵ_C в случае Ce^{4+} проявляющийся при $x \approx 0.05$ (рис. 3, б) в наличии двух экстремумов, что указывает на уменьшение плотности электронных состояний на уровне Ферми. Можно утверждать, что спад зависимости $\chi(x)$ при $x > 0.08$ отображает факт перестройки электронной структуры $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ и не связан с генерированием структурных дефектов акцепторной природы.

Результаты кинетических исследований $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ позволят дополнительно установить валентное состояние Ce , а также природу генерируемых дефектов и их влияние на степень компенсации полупроводника.

Исследование электрокинетических и энергетических характеристик $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$

Температурные и концентрационные зависимости удельного электросопротивления ρ и коэффициента термоЭДС α для образцов $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ приведены на рис. 4 и рис. 5. Температурные зависимости $\ln \rho(1/T)$ и $\alpha(1/T)$ являются типичными для легированных полупроводников с высоко- и низкотемпературными активационными участками [13], с помощью которых вычислены энергетические параметры полупроводника. Так, из активационных участков зависимостей $\ln \rho(1/T)$ определены значения энергий 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 уровню Ферми, а из активационных участков зависимостей $\alpha(1/T)$ – значение энергий активации ϵ_1^α и ϵ_3^α , которые дают, соответственно, значения амплитуды модуляции зон непрерывных энергий и мелкомасштабной флуктуации легированного и компенсированного полупроводника [6, 13].

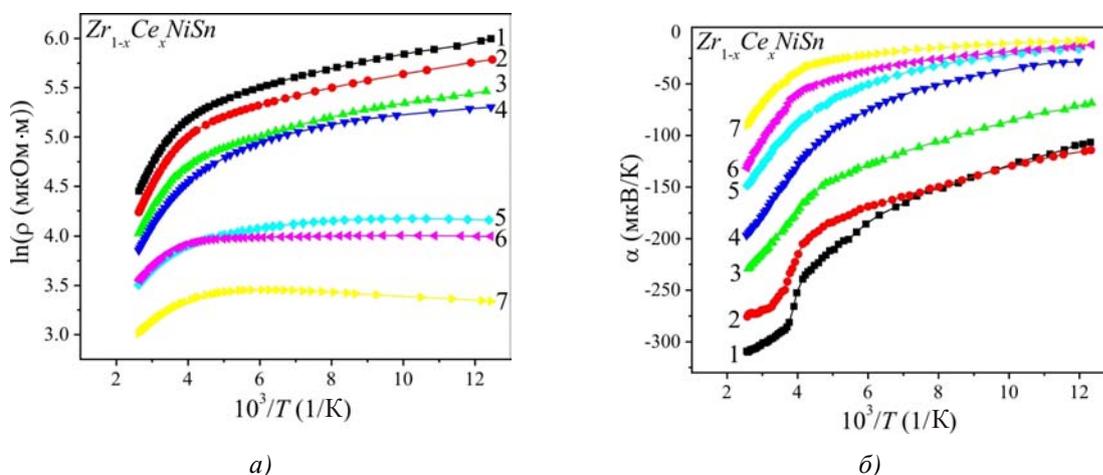


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления (а) и коэффициента термоЭДС (б) $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$: 1 – $x = 0.01$; 2 – $x = 0.02$; 3 – $x = 0.04$; 4 – $x = 0.05$; 5 – $x = 0.07$; 6 – $x = 0.08$; 7 – $x = 0.10$.

Введение в n - $ZrNiSn$ наименьшей концентрации атомов Ce не приводит к изменению типа проводимости $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$, как это имело место в предыдущих случаях легирования полупроводника атомами редкоземельных металлов [6], а значения коэффициента термоЭДС остаются отрицательными для всех значений температур и концентраций Ce (рис. 4, б, 5, б). Так, при 80 К, значение коэффициента термоЭДС изменяется от $\alpha(x=0) = -14 \text{ мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$ до $\alpha(x=0.01) = -106.5 \text{ мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$ и $\alpha(x=0.10) = -8 \text{ мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$. Такое поведение $\alpha(x)$ позволяет утверждать, что образованные в кристалле структурные дефекты имеют донорную природу, которая возможна лишь при валентности Ce^{4+} .

На то, что атомы Ce , введенные в n - $ZrNiSn$, генерируют доноры, указывают также зависимости изменения значений удельного сопротивления $\rho(x)$ (рис. 5, а). Так, введение наименьшей в эксперименте концентрации Ce сопровождается стремительным уменьшением значений $\rho(x)$, например, при 80 К, от $\rho(x=0) = 4751.1 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ до $\rho(x=0.01) = 402.48 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ и $\rho(x=0.10) = 28.20 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$, что возможно лишь при условии легирования полупроводника донорами. В таком случае валентность Ce^{4+} .

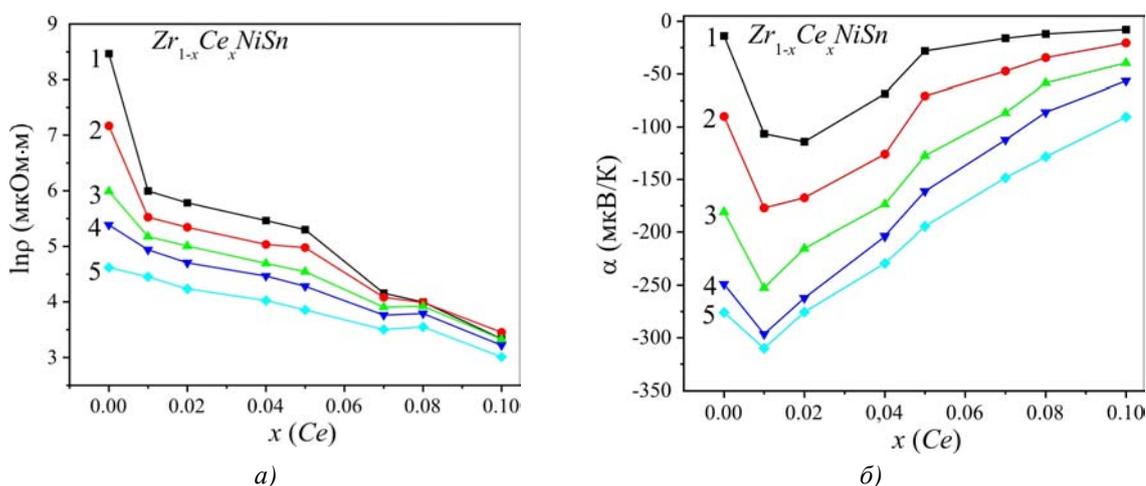


Рис. 5. Изменение значений электросопротивления $\rho(x)$ (а) и коэффициента термоЭДС $\alpha(x)$ (б) $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ при температурах: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 300 К; 5 – 380 К.

Таким образом, оба экспериментальных результата – изменение значений удельного электросопротивления $\rho(x)$ и коэффициента термоЭДС $\alpha(x)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$, указывают на наличие механизма генерирования структурных дефектов донорной природы, подтверждая валентность Ce^{4+} . А это означает, что степень компенсации полупроводника $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ (отношение ионизированных доноров и акцепторов) должна лишь уменьшаться, поскольку мы прибавляем в полупроводник электронного типа проводимости n - $ZrNiSn$ доноры путем генерирования структурных дефектов донорной природы. Полученный результат полностью согласуется с экспериментальными исследованиями магнитного состояния Ce в $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$, а также с результатами расчетов электронной структуры полупроводника.

Изменение значений энергии активации $\varepsilon_1^p(x)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ (энергия активации с уровня Ферми ε_f на край зоны проводимости) не дает оснований говорить о наличии в кристалле акцепторов. Так, если в n - $ZrNiSn$ значение энергии $\varepsilon_1^p(x)$ отображает положение уровня Ферми ε_f относительно края зоны проводимости, то легирование полупроводника наименьшей в эксперименте концентрацией Ce ($x = 0.01$) приводит к уменьшению значений $\varepsilon_1^p(x)$ (рис. 6, а).

То есть, уровень Ферми ϵ_f дрейфует в направлении зоны проводимости, что возможно лишь при генерировании в кристалле доноров при условии валентности Ce^{4+} .

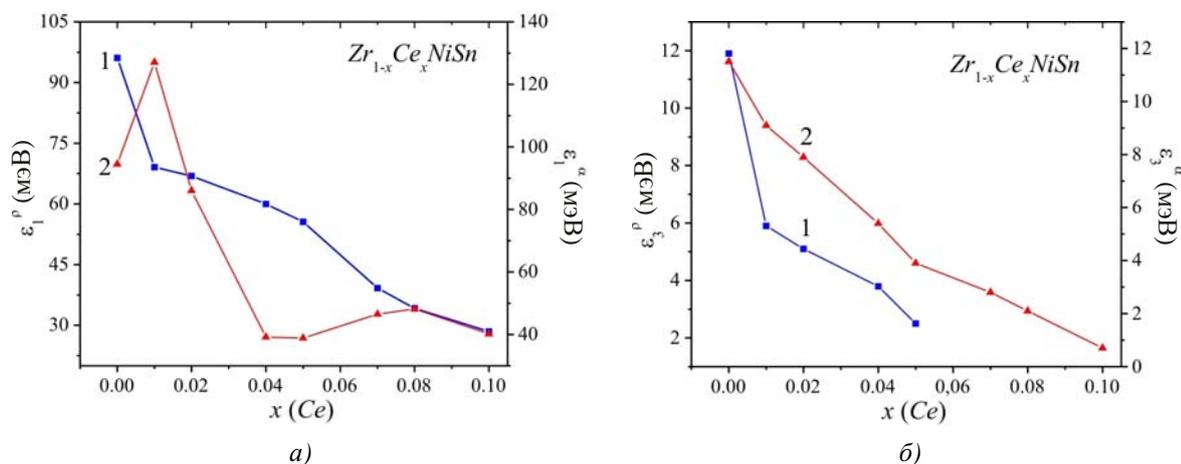


Рис. 6. Изменение значений энергий активации $\epsilon_1^p(x)$ (1) и $\epsilon_1^\alpha(x)$ (2) (а) и $\epsilon_3^p(x)$ (1) и $\epsilon_3^\alpha(x)$ (2) (б) $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$.

В таком случае что же является причиной возникновения максимума при $x = 0.01$ на зависимости $\epsilon_1^\alpha(x)$, значения которой пропорциональны амплитуде модуляции зон непрерывных энергий $\epsilon_1^\alpha(x)$ (рис. 6, а), и которая отображает изменение степени компенсации полупроводника? На первый взгляд, это выглядит как проявление механизма генерирования акцепторов по неизвестному пока механизму, который компенсирует доноры, поскольку максимум $\epsilon_1^\alpha(x)$ при $x = 0.01$ отображает уменьшение динамики роста числа доноров в $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$. И это при том, что происходит постоянное увеличение числа доноров, генерируемых в кристалле в результате занятия Ce^{4+} позиции атомов Zr .

Для объяснения данного эффекта необходимо привлечь результаты структурных исследований, которые показали, что в нелегированном полупроводнике $(Zr_{1-y}Ni_y)NiSn$ позиция атомов Zr (4а) до ~ 1 % ($y = 0.01$) занята атомами Ni , являющегося источником доноров. На участке концентрации примесных атомов $x = 0 - 0.02$ происходит уменьшение и полная ликвидация структурных дефектов донорной природы (уменьшение числа доноров) при покидании атомами Ni кристаллографической позиции 4а атомов Zr в результате упорядочения структуры (рис. 1). Поскольку примесные атомы Ce генерируют в кристалле доноры, то на участке $x = 0 - 0.02$ на каждое число x введенных в кристалл доноров (атомов Ce) происходит уменьшение имеющегося числа доноров на значение y (атомы Ni покидают позицию 4а). Другими словами, максимум на зависимости $\epsilon_1^\alpha(x)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ при $x = 0.01$ отображает факт уменьшения скорости генерирования доноров, что в полупроводнике обычно имеет место лишь при условии появления акцепторов, которые и приводят к увеличению степени компенсации [13].

И лишь при больших концентрация Ce ($x > 0.02$), когда атомы Ni покинут позицию 4а ($y = 0$), увеличение концентрации примесных атомов будет отвечать числу генерируемых доноров, которые в полупроводнике электронного типа проводимости $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ будут лишь уменьшать степень компенсации, о чем свидетельствует ход зависимости $\epsilon_1^\alpha(x)$ (рис. 5, а). Незначительный экстремум $\epsilon_1^\alpha(x)$ при $x = 0.08$ не связан с появлением в кристалле акцепторов, что могло бы повысить степень компенсации полупроводника, а отображает факт перестройки

зоны проводимости ε_C , о чем говорилось выше.

Уменьшение значений энергии активации прыжковой проводимости $\varepsilon_3^p(x)$ (рис. 5, б) указывает на уменьшение радиуса локализации электрона, что в полупроводнике n -типа возможно при росте числа доноров [13]. Уменьшение значений амплитуды модуляции мелкомасштабной флуктуации от значений $\varepsilon_3^a(x=0.01)=9.1$ мэВ до $\varepsilon_3^a(x=0.05)=3.9$ мэВ и $\varepsilon_3^a(x=0.10)=0.7$ мэВ так же является возможным лишь при условии генерирования доноров, уменьшающем степень компенсации полупроводника [13].

Таким образом, результаты кинетических исследований $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ дают право говорить о механизме генерирования в кристалле доноров, который возможен при условии валентного состояния Ce^{4+} .

Коэффициент термоэлектрической мощности $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$

На рис. 7 представлен характер изменения значений коэффициента термоэлектрической мощности $Z^*(x)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$. Видно, что во всем диапазоне концентраций примесных атомов Ce значения $Z^*(x)$ являются большими, чем в нелегированном полупроводнике $n-ZrNiSn$. Полученный результат является ожидаемым, поскольку происходит легирование полупроводника электронного типа проводимости примесными атомами, которые генерируют в кристалле структурные дефекты донорной природы [8]. Впервые получен положительный результат увеличения эффективности преобразования тепловой энергии в электрическую [1] при легировании $n-ZrNiSn$ атомами редкоземельного металла, поскольку было использовано свойство Ce изменять свое валентное состояние от 3+ до 4+ [7, 9].

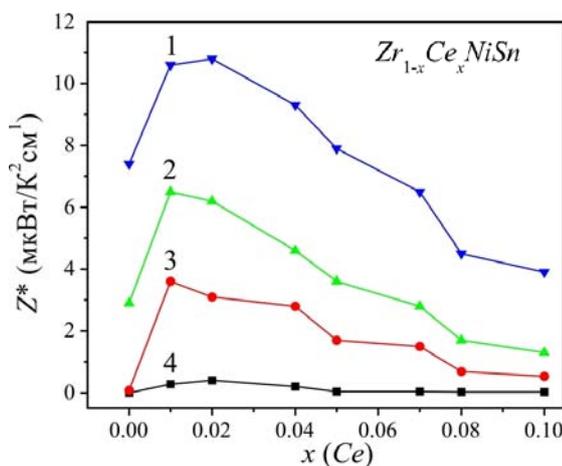


Рис. 7. Изменение значений коэффициента термоэлектрической мощности Z^* $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$
1 – $T = 380$ K; 2 – $T = 300$ K; 3 – $T = 250$ K; 4 – $T = 80$ K.

Следует заметить, что значения $Z^*(x)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ меньше рекордных [14], однако именно это побуждает к дальнейшему исследованию механизмов и природы генерируемых в полупроводнике $n-ZrNiSn$ структурных дефектов при сильном легировании [13], а так же их влияния на механизмы электропроводности.

Выводы

Впервые обнаружено увеличение значений коэффициента термоэлектрической мощности $Z^*(x)$ при легировании $n-ZrNiSn$ редкоземельным металлом Ce в результате реализации

валентного состояния Ce^{4+} , при котором в кристалле генерируются структурные дефекты донорной природы. Выявлен сложный механизм изменения степени компенсации $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ как результат одновременного уменьшения числа дефектов донорной природы (Ni в позиции $4a$ атомов Zr) и генерирования в этой же позиции дефектов донорной природы при замещении Zr атомами Ce^{4+} . Исследованный твердый раствор $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ является перспективным термоэлектрическим материалом.

Работа выполнена в рамках грантов НАН и МОН Украины, № 0113U007687 и № 0114U005464.

Литература

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства / Л.И. Анатычук // К.: Наукова думка, 1979. – 768 с.
2. H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, and E. Bucher, Efficient Dopants for $ZrNiSn$ -based Thermoelectric Materials, *J. Phys. Condens. Matter.* 11, 1697-1709 (1999).
3. A. Slebarski, M. Orzechowski, A. Wrona, J. Szade, and A. Jezierski, Structural Properties and Electronic Structure of Some Ternary d -electron and f -electron Intermetallics, *J. Phys. Condens. Matter.* 12, 1269-1284 (2000).
4. S. Katsuyama, R. Matsuo, and M. Ito, Thermoelectric Properties of Half-Heusler Alloys $Zr_{1-x}Y_xNiSn_{1-y}Sb_y$, *J. Alloys Compd.* 428, 262-267 (2007).
5. Yu.V. Stadnyk, V.A. Romaka, Yu.K. Gorelenko, L.P. Romaka, D. Fruchart, and V.F. Chekurin, Metal-Insulator Transition Induced by Changes in Composition in $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ Solid Solution Range, *J. Alloys Compd.* 400, 29-32 (2005).
6. Ромака В.А. Интерметалічні 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. V.A. Romaka, D. Fruchart, Yu.V. Stadnyk, J. Tobola, Yu.K. Gorelenko, M.G. Shelyapina, L.P. Romaka, and V.F. Chekurin, A Condition of Maximum Power Characteristic to Intermetallic Semiconductors of the $MgAgAs$ Structure Type, *Semiconductors* 40 (11), 1289-1395 (2006).
9. Магнитные и кристаллографические характеристики соединений R_2Ni_2Ga и R_2Ni_2Al / В.А. Ромака, Ю.Н. Гринь, Я.П. Ярмолюк [и др.] // Физика металлов и металловедение – 1982. – Т. 54, № 4. – С. 691 – 696.
10. T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns Analysis, *Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7* 378-381, 118–123 (2001).
11. M. Schruter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, and G.G. Reddy, First-Principles Investigations of Atomic Disorder Effects on Magnetic and Structural Instabilities in Transition-Metal Alloys, *Phys. Rev. B* 52, 188-209 (1995).
12. V.L. Moruzzi, J.F. Janak, and A.R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals* (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. S.R. Culp, S.J. Poon, N. Hickman, T.M. Tritt, and J. Blumm, Effect of Substitutions on the Thermoelectric Figure of Merit of Half-Heusler Phases at 800 °C, *Appl. Phys. Letters* 88 (16), 042106-1-3 (2006).

Поступила в редакцию 02.12.2014