

В.А. Ромака¹, Ю. Стадник², Л. Ромака², А. Горинь², В. Пашкевич¹,
Г. Ничипорук², П. Гаранюк¹

Дослідження термоелектричного матеріалу на основі твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$. I. Експериментальні результати

¹Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна, volodymyr.romaka@gmail.com;

²Львівський національний університет ім. І.Франка, Львів, Україна, lyubov.romaka@gmail.com

Вивчено вплив легування фази пів-Гейслера $p\text{-LuNiSb}$ (структурний тип MgAgAs) атомами Zr на структурні, кінетичні, енергетичні та магнітні характеристики напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ у діапазонах: $T = 80 - 400 \text{ K}$, $x = 0 - 0,10$. Експериментально встановлено, що при легуванні сполуки $p\text{-LuNiSb}$ атомами Zr одночасно генеруються як структурні дефекти акцепторної природи, так і донорної, концентрація яких росте при збільшенні вмісту атомів Zr . Показано, що досліджений напівпровідниковий твердий розчин $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

Ключові слова: напівпровідник, електропровідність, коефіцієнт термо-ерс, рівень Фермі.

Подано до редакції 14.09.2021; прийнято до друку 18.04.2022.

Вступ

Мало дослідженим, однак перспективним класом напівпровідникових термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну, є тверді розчини на основі фаз пів-Гейслера RNiSb (R – рідкісноземельні метали підгрупи Ітрію) [1], які кристалізуються у структурному типі MgAgAs (пр. група $F\bar{4}3m$) [2]. У працях [3, 4] досліджено структурні, електрокінетичні та магнітні характеристики сполук RNiSb ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Lu}$). Авторами встановлено, що кристалічна структура сполуки $\text{YbNi}_{0,9}\text{Sb}$ є дефектною, а самі сполуки є напівпровідниками діркового типу провідності. Дефектність кристалічної структури встановлено і для сполук пів-Гейслера $\text{ScNi}_{0,87}\text{Sb}$ і $\text{ScPd}_{0,96}\text{Sb}$, які характеризуються наявністю вакансій в позиціях перехідного металу [5]. Отже, у кристалі існує механізм генерування структурних дефектів акцепторної природи. Однак автори не запропонували моделі структури та механізму генерування дефектів, які би адекватно пояснювали результати

експериментальних досліджень, зокрема, сполуки LuNiSb .

Дану проблему було розв'язано у роботах [6, 7]. Для встановлення моделі кристалічної та електронної структур сполуки LuNiSb використано метод ітераційного моделювання структурних, енергетичних, термодинамічних та кінетичних характеристик матеріалів з урахуванням результатів вимірювань температурних залежностей питомого електроопору ρ , коефіцієнта термо-ерс α та магнітної сприйнятливості χ [1]. Розрахунки розподілу густини електронних станів DOS проведені для різних варіантів розташування атомів у вузлах елементарної комірки і ступеню зайнятості позицій власними і/або чужими атомами. Шукали ступінь компенсації $p\text{-LuNiSb}$, яка забезпечить експериментально встановлене положення рівня Фермі ε_F відносно вершини валентної зони. Моделювання електронної структури $p\text{-LuNiSb}$ показало, що лише при наявності вакансій (Va) (~ 6 %) у кристалографічній позиції $4c$ атомів Ni з'являється заборонена зона ε_g . При цьому у кристалі генеруються структурні дефекти акцепторної природи, а в забороненій зоні ε_g виникають акцепторні рівні (зона) ε_A^1 . Це і є механізм «априорного

легування» напівпровідника p -LuNiSb акцепторними домішками [1].

З іншого боку, одним із способів отримання термоелектричних матеріалів з високими значеннями термоелектричної добротності Z є генерування у кристалі структурних дефектів донорної і/або акцепторної природи, що одночасно приводить до зміни значень коефіцієнтів термо-ерс $\alpha(T,x)$ та теплопровідності $\kappa(T,x)$, а також питомої електропровідності $\sigma(T,x)$ [8].

Саме тому для отримання нового ефективного термоелектричного матеріалу ми розпочали дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, отриманого легуванням сполуки LuNiSb атомами Zr шляхом заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів Lu. При цьому, у напівпровіднику повинні генеруватися структурні дефекти донорної природи, оскільки Zr ($4d^25s^2$) містить більше d -електронів, ніж атом Lu ($5d^16s^2$). Вище ми свідомо акцентували увагу на результатах дослідження кристалічної та електронної структур p -LuNiSb [6, 7], тому що знання особливостей просторового розташування атомів сполуки LuNiSb дозволить зрозуміти механізм входження у її структуру атомів Zr при отриманні твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$. Представлені нижче перші результати дослідження структурних, кінетичних, енергетичних та магнітних характеристик напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x = 0 - 0,10$, дозволять як ідентифікувати механізми електропровідності, так і у подальшому уточнити його кристалічну та електронну структури.

I. Методики дослідження

Сплави твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x = 0,01 - 0,10$, виготовляли сплавленням шихти компонентів, зважених з точністю $\pm 0,001$ г, в електродуговій печі з вольфрамовим електродом (катод) в атмосфері очищеного аргону під тиском 0,1 кПа на мідному водоохолоджуваному поді (анод). В якості гетеру використовували попередньо сплавлений губчатий титан. З метою досягнення однорідності сплави переплавлялись двічі. Контроль втрат шихти при плаві проводили повторним зважуванням. Термічна обробка сплавів полягала у гомогенізуючому

відпалюванні за температури 1073 К. Відпал зразків проводили на протязі 720 год. у вакуумованих до 1,0 Па ампулах з кварцового скла у муфельних електропечах з регулюванням температури з точністю ± 10 К. Масиви дифракційних даних отримано на порошковому дифрактометрі DRON-4.0 (FeK α -випромінювання), а за допомогою програми Fullprof [9] розраховано структурні характеристики $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$. Хімічний та фазовий склади зразків контролювали за допомогою металографічного аналізу (скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU).

Дослідження температурних залежностей питомого електроопору $\rho(T,x)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ проводилося у діапазоні температур 80 ÷ 400 К на зразках у вигляді прямокутних паралелепіпедів розміром $\sim 1,0 \times 1,0 \times 5$ мм³. Вимірювання значень електроопору здійснювалося із використанням двоконтактного методу, а значень коефіцієнта термо-ерс потенціометричним методом відносно міді. Для зменшення «паразитних» ефектів, зумовлених впливом термо-ерс у місцях контактів, а також ефектів, зумовлених можливим впливом p - n переходу, вимірювання спаду напруги на зразку проводили при різних напрямках електричного струму [10]. Вимірювання значень питомої магнітної сприйнятливості $\chi(T,x)$ зразків $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ проводили відносним методом Фарадея за температури 293 К з використанням термогравіметричної установки з електронною мікровагою ЕМ-5-ЗМП в магнітних полях до 10 кЕ.

II. Дослідження структурних характеристик $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x = 0 - 0,10$, встановив їхню відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівський фазовий аналіз показав відсутність слідів сторонніх фаз на дифрактограмах зразків, окрім основної фази (рис. 1а), яка індексується у структурному типі MgAgAs [2].

Виходячи з того, що атомний радіус Lu ($r_{\text{Lu}} = 0,173$ нм) є більший, ніж Zr ($r_{\text{Zr}} = 0,160$ нм),

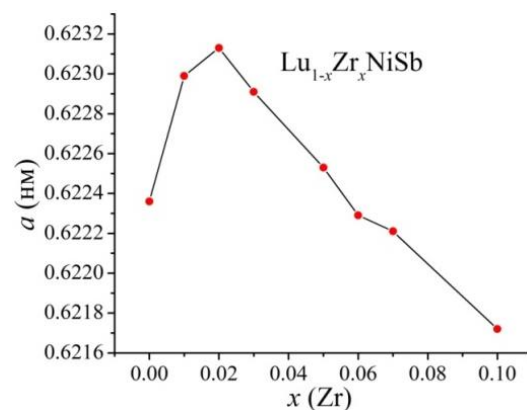
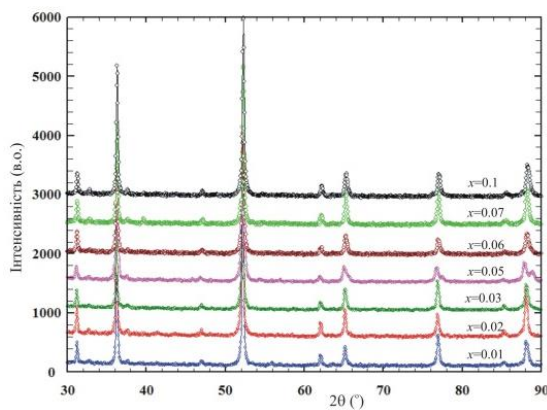


Рис. 1. Дифрактограми (а) та зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ (б) зразків $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$.

логічно було очікувати зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ при заміщенні у позиції $4a$ атомів Lu на атоми Zr. При цьому, як згадувалося вище, у кристалі мають генеруватися структурні дефекти донорної природи, а у забороненій зоні з'являться донорні рівні (зона) ε_D^1 .

Однак, як видно з рис. 1б, на ділянці концентрацій $x = 0 - 0,02$ значення $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ стрімко зростають, проходять через максимум і за $x > 0,02$ так само стрімко спадають. Принагідно зауважимо, що у спорідненому напівпровідниковому твердому розчині $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ ми спостерігали схожу поведінку періоду елементарної комірки $a(x)$: на ділянці $x = 0 - 0,02$ значення $a(x)$ збільшуються, а за $x > 0,05$ – зменшуються [11].

Немонотонна зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ (рис. 1б) та наявність на залежності екстремуму дозволяє припустити, що домішкові атоми Zr, введені у матрицю пів-Гейслерової фази LuNiSb , можуть одночасно у різних співвідношеннях частково займати як різні кристалографічні позиції, так і генерувати появу вакансій або атомів у тетраедричних пустотах структури, які складають ~ 24 % об'єму елементарної комірки [2].

З огляду на те, що атомний радіус атома Ni ($r_{\text{Ni}} = 0,124$ нм) є найменшим серед хімічних елементів твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ ($r_{\text{Sb}} = 0,159$ нм), збільшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ може спричинити часткове зайняття домішковими атомами Zr кристалографічної позиції $4c$. Окрім того, ймовірно є повернення Ni у цю позицію, що приведе до ліквідації вакансій. І якщо заміщення у позиції $4a$ атомів Lu на атоми Zr генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи, то заміщення атомів Ni ($3d^8 4s^2$) на атоми Zr ($4d^2 5s^2$) супроводжується генеруванням структурних дефектів акцепторної природи, оскільки атом Zr містить менше d -електронів. Одночасно у забороненій зоні $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ має з'явитися ще один акцепторний рівень (зона) ε_A^2 . У цьому випадку напівпровідник $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x = 0 - 0,02$, буде одночасно містити донори та акцептори, а їхнє співвідношення визначатиме знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ та тип основних носіїв струму.

З іншого боку, якщо пригадати, що наявні у кристалографічній позиції $4c$ структурні дефекти у вигляді вакансій спричинили появу у забороненій зоні напівпровідника $p\text{-LuNiSb}$ акцепторних рівнів (зони) ε_A^1 [7, 8], то зайняття атомами Ni чи Zr вакансій у позиції $4c$ також, як і при заміщенні атомів Ni на Zr, приведе до збільшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$. У випадку зайняття атомами Ni чи Zr вакансій у позиції $4c$ відбувається генеруванням структурних дефектів донорної природи, а в забороненій зоні з'являться два домішкових донорних рівні (зони). Одночасно при цьому зникає структурний дефект акцепторної природи (зникає вакансія) та відповідний акцепторний рівень (зона) ε_A^1 .

Ми свідомі того, що наведені міркування стосовно можливих трансформацій структурних та енергетичних характеристик твердого розчину

$\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ лише на основі поведінки періоду елементарної комірки $a(x)$ носять якісний характер. Представлені нижче результати дослідження електрокінетичних, енергетичних та магнітних характеристик зразків $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x = 0 - 0,10$, будуть у майбутньому слугувати реперними точками, які ми використаємо для моделювання електронної структури твердого розчину, зокрема, трансформації енергетичних зон та рівня Фермі ε_F , а також моделювання структурних, кінетичних та енергетичних характеристик, максимально наближених до реального стану речовини. Однак, це завдання наступної роботи.

III. Дослідження електрокінетичних, енергетичних та магнітних характеристик $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α зразків $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x = 0 - 0,10$, наведені на рис. 2-4.

Як можемо бачити з рис. 2, для вихідної сполуки $p\text{-LuNiSb}$ залежність $\ln(\rho(1/T))$ є характерною для напівпровідників [12] і апроксимується за допомогою відомого співвідношення (1):

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

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму ε_1^p з рівня Фермі ε_F на рівень протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність по домішкових донорних станах ε_3^p з енергіями, близькими до рівня Фермі ε_F . Розрахунки показали, що у дослідженому зразку $p\text{-LuNiSb}$ рівень Фермі ε_F розташовується на відстані $\varepsilon_1^p = 10,2$ меВ від стелі валентної зони ε_V .

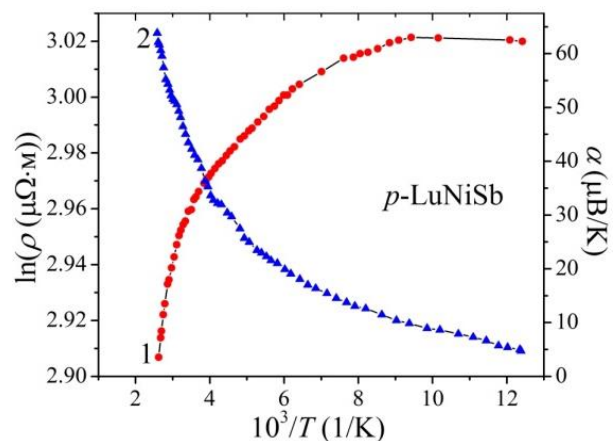


Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (2) $p\text{-LuNiSb}$.

У свою чергу, температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ $p\text{-LuNiSb}$ (рис. 2) описуються відомим виразом (2) [13]:

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

де γ – параметр, що залежить від природи механізму розсіювання. З високо- та низькотемпературних активаційних ділянок залежності $\alpha(1/T)$ обчислено відповідно значення енергій активації $\varepsilon_1^\alpha = 35,3$ меВ та $\varepsilon_2^\alpha = 1,9$ меВ які, як показано в [1], пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації сильнолегованого та сильнокомпенсованого напівпровідника (СЛСКН) [12].

Наявність високотемпературної активаційної ділянки на температурній залежності питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ p -LuNiSb вказує на розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g напівпровідника, а додатні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ за цих температур уточнюють його положення – поблизу валентної зони ε_v . Отже, дірки є основними носіями електричного струму. Отримані значення енергій активації ε_1^ρ та ε_1^α для p -LuNiSb узгоджуються з результатами попередніх досліджень [1].

У даному контексті цікавим є питання стосовно «частки» атомів Ni, які відсутні у кристалографічній позиції 4с, що породжує вакансії у цій позиції та акцепторні рівні (зону) ε_A^1 у забороненій зоні ε_g напівпровідника p -LuNiSb [6, 7]. Оскільки при синтезі зразків LuNiSb шихта готувалася відповідно до еквіатомного складу сполуки, а мікросондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків встановив їхню відповідність вихідним складам шихти, то куди поділися ~ 6 % атомів Ni?

Можемо припустити, що значна їх частина зайняла тетраедричні пустоти структури, які складають ~ 24 % об'єму елементарної комірки [2], генеруючи при цьому структурні дефекти донорної природи. І саме співвідношення концентрації іонізованих акцепторів, породжених вакансіями у позиції 4с, та донорів (атоми Ni у тетраедричних пустотах) визначає положення рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g напівпровідника p -LuNiSb. Адже відсутність компенсуючих донорів у p -LuNiSb за гігантської концентрації акцепторів (~ 6 %) привела би до занурення рівня Фермі ε_F глибоко у валентну

зону ε_v та повної металізації електропровідності. Однак згідно експериментальних даних, рівень Фермі у p -LuNiSb лежить у забороненій зоні ε_g біля стелі валентної зони ε_v , що може спричинити лише наявність у кристалі компенсуючих структурних дефектів донорної природи, якими, як ми вважаємо, є атоми Ni у тетраедричних пустотах.

Легування p -LuNiSb найменшою в експерименті концентрацією домішкових атомів Zr ($x = 0,01$) радикально змінює як характер поведінки температурних залежностей питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α , так і тип основних носіїв електричного струму (рис. 3). Металічний (не активаційний) характер поведінки температурних залежностей питомого електроопору $\rho(T,x)$ Lu_{1-x}Zr_xNiSb (рис. 3а) однозначно вказує, що рівень Фермі ε_F покинув заборонену зону ε_g і знаходиться у зоні неперервних енергій. Те, що такою зоною є зона провідності напівпровідника ε_c можна стверджувати на основі від'ємних значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ (рис. 3б) за всіх концентрацій та температур. Зрозуміло, що збільшення значень $\rho(T,x)$ Lu_{1-x}Zr_xNiSb з ростом температури обумовлене наявними у напівпровіднику механізмами розсіювання носіїв струму.

Отриманий результат, особливо повна металізація електропровідності Lu_{1-x}Zr_xNiSb вже за найменшої концентрації домішки, був абсолютно неочікуваним. За нашими оцінками, якби у кристалографічній позиції 4а відбувалося заміщення атомів Lu на атоми Zr і в напівпровіднику генерувалися б донори, то за концентрації $x \approx 0,02$ рівень Фермі ε_F знаходився біля середини забороненої зони ε_g , а на температурних залежностях питомого електроопору присутніми були високотемпературні активаційні ділянки, засвідчуючи активацію носіїв струму з рівня Фермі ε_F у зоні неперервних енергій. Так, за $x < 0,02$ знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ був би додатним, бо рівень Фермі ε_F був ближче до стелі валентної зони і дірки є основними носіями струму, а за $x > 0,02$ - від'ємним. І лише за концентрацій $x > 0,04$ рівень Фермі ε_F мав перетнути дно зони провідності ε_c , що привело би до зникнення активаційних ділянок на температурних залежностях питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ Lu₁₋

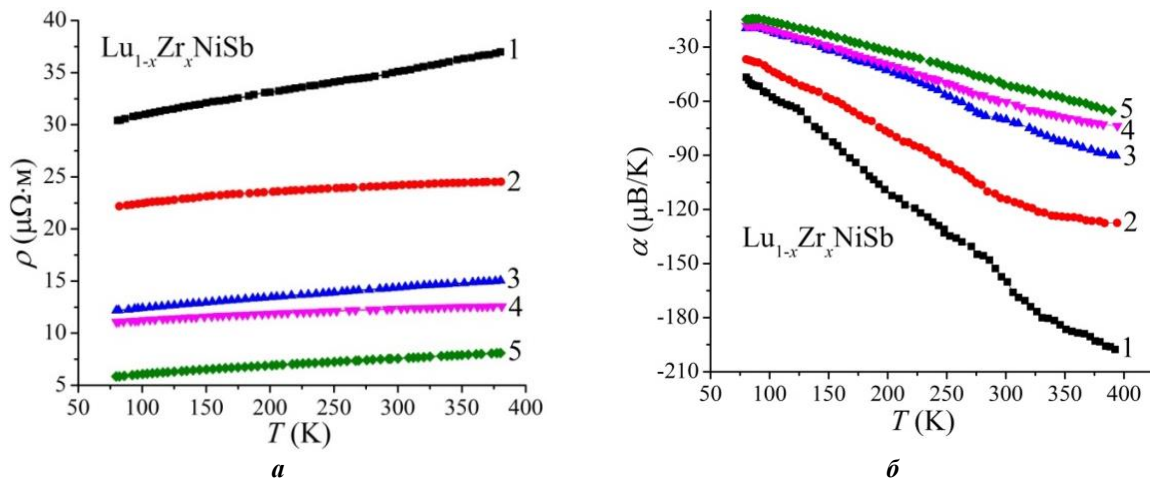


Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору $\rho(T,x)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ (б) Lu_{1-x}Zr_xNiSb: 1 – $x = 0,01$; 2 – $x = 0,02$; 3 – $x = 0,05$; 4 – $x = 0,07$; 5 – $x = 0,1$.

$x\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та металізації провідності.

Як наслідок, неочікуваним також виявився характер зміни значень питомого опору $\rho(x, T)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ за всіх температур (рис. 4а). Якщо у напівпровіднику одночасно присутні два типи носіїв електричного струму, то максимум на залежності $\rho(x, T)$ свідчить, що концентрації наявних іонізованих акцепторів та донорів урівноважені. У випадку $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ такий максимум ми очікували за концентрації $x \approx 0,02$. Наявний на рис. 4а максимум $\rho(x, T)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ за $x \approx 0,01$ нічого спільного з викладеною думкою не має. Адже за $x = 0$ маємо напівпровідник діркового типу провідності, коли рівень Фермі ε_F лежить на відстані 10,2 меВ від краю валентної зони ε_V , а вже за концентрації $x = 0,01$ він розташований глибоко у зоні провідності ε_C і електрони є основними носіями струму. Це саме стосується і характеру зміни значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, зокрема, наявного мінімуму за $x \approx 0,01$ (рис. 4б). Коректно вести мову лише про зменшення значень $\rho(x, T)$ та ріст значень $\alpha(x, T)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ на ділянці концентрацій $0,01 \leq x \leq 0,10$ за всіх температур (рис. 4), що вказує на збільшення концентрації електронів та густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$. Це зрозуміло, адже атоми Zr, замінюючи Lu, генерують структурні дефекти донорної природи, які постачають у напівпровідник

електрони.

Надзвичайно цікавими та інформативними виявилися результати обчислення з низькотемпературних активаційних ділянок залежностей $\alpha(1/T)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ енергій активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (рис. 5а), значення яких пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій СЛСКН, викликаних флуктуаційним характером розташування у просторі кристалу заряджених центрів, зокрема, іонізованих акцепторів та донорів [12].

Чим вищою є ступінь компенсації напівпровідника (співвідношення іонізованих акцепторів та донорів), тим більшим є спотворення зон неперервних енергій та значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій. Одразу зазначимо, що коректним є аналіз поведінки енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ лише на ділянці концентрацій $0,01 \leq x \leq 0,10$, коли провідність напівпровідника визначає один тип основних носіїв. Адже за $x = 0$ маємо напівпровідник діркового типу провідності, а за $x \leq 0,01$ – електронного.

З рис. 5а слідує, що за концентрацій $0,01 \leq x \leq 0,10$ значення енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ стрімко спадають, засвідчуючи стрімке переважання концентрації одного типу носіїв електричного струму над іншим. Оскільки основними

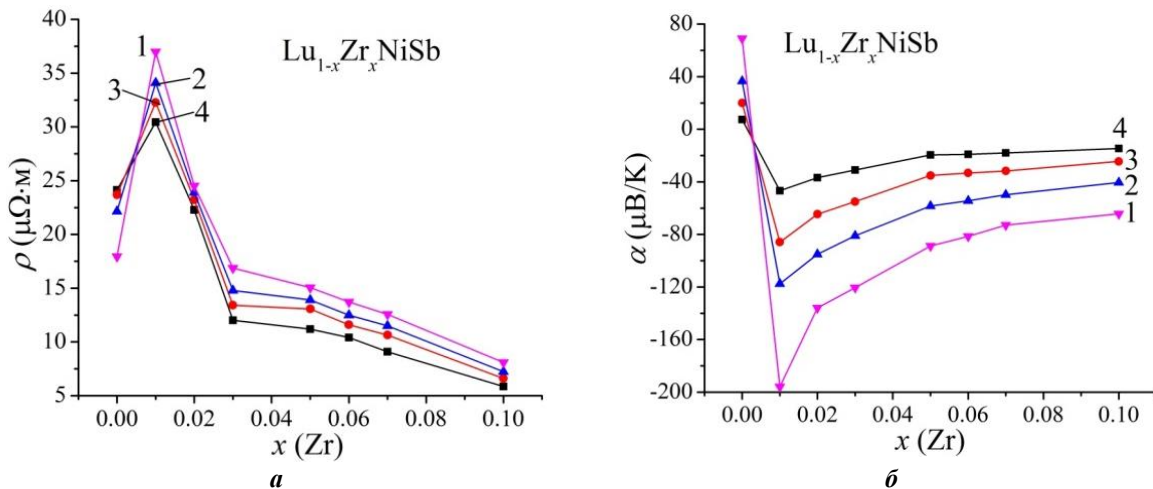


Рис. 4. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x, T)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (б) $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ за різних температур: 1 – $T = 380$ К; 2 – $T = 250$ К; 3 – $T = 160$ К; 4 – $T = 80$ К.

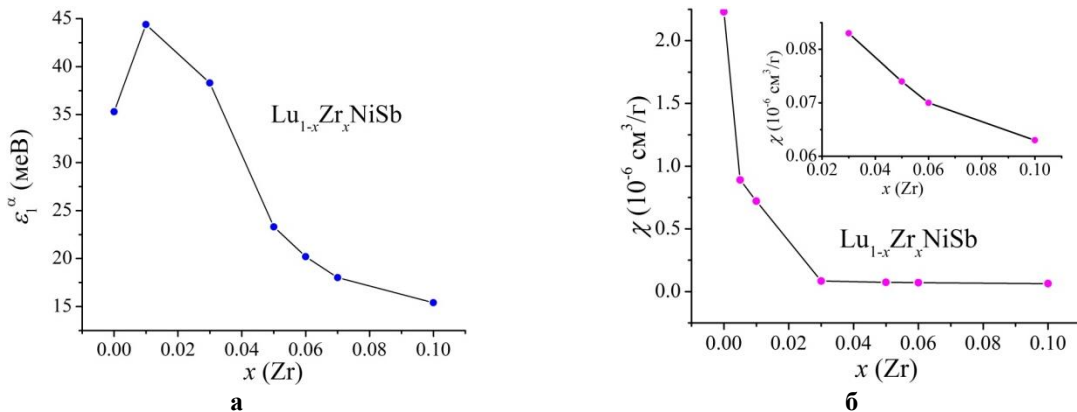


Рис. 5. Зміна значень енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (а) і магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (б) $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ при $T = 293$ К.

носіями струму $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ за $0,01 \leq x \leq 1$ є електрони і їхня концентрація є набагато більшою, ніж дірок, то з ростом концентрації домішки співвідношення концентрації донорів до дірок збільшується (ступінь компенсації зменшується).

У класичному випадку легування, наприклад, напівпровідника p -типу провідності донорною домішкою приводить спочатку до захоплення вільних електронів акцепторами (іонізація акцепторів) до концентрацій, коли число акцепторів відповідає числу іонізованих донорів. За більших концентрацій, коли всі акцептори іонізовані, поставлені донорами електрони стають колективізованими (вільними) та беруть участь в електропровідності. Тобто, спочатку електрони захоплюються наявними в напівпровіднику акцепторами [10].

Логічним виглядає запитання стосовно причини такої неklasичної поведінки кінетичних характеристик $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$. Тобто, які структурні зміни у $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ могли спричинити такий суттєвий вплив на електронну систему напівпровідника, що відображено у наведених вище його електрокінетичних характеристиках?

Згадаємо, що у структурі p - LuNiSb одночасно присутні $\sim 6\%$ вакансій у позиції $4c$ атомів Ni , що генерує структурні дефекти акцепторної природи, а у забороненій зоні ε_g з'являється відповідний акцепторний рівень (зона) ε_A^1 . Окрім того, структурні дослідження $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ показали, що збільшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ на ділянці концентрацій $x = 0 - 0,02$ (рис. 1б) спричинене саме зайняттям домішковими атомами Zr наявних у структурі вакансій та поверненням у позицію $4c$ атомів Ni . При цьому відбувається генерування структурних дефектів донорної природи, а в забороненій зоні з'являється донорні рівні (зони). Одночасно у позиції $4c$ зникає структурний дефект акцепторної природи (зникає вакансія) та відповідний акцепторний рівень (зона) ε_A^1 .

Отже, одночасне зникнення акцепторів (не компенсація електронами, а саме зникнення) та включення таких механізмів генерування донорів:

- зайняття атомами Zr кристалграфічної позиції $4c$ (вакансій);
- повернення атомів Ni у позицію $4c$.
- заміщення атомами Zr атомів Lu у кристалграфічній позиції $4a$;
- зайняття атомами Zr тетраедричних пустот структури

є причиною появи у напівпровіднику $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ гігантської концентрації донорів, які спричинили розташування рівня Фермі ε_F у зоні провідності ε_C , збільшення густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ та металізацію електропровідності.

Експериментальні дослідження магнітної

сприйнятливості $\chi(x)$ показали, що зразки як сполуки LuNiSb , так і твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ за всіх концентрацій є парамагнетиками Паулі (рис. 5b). У цьому випадку зрозумілою є подібність поведінки залежностей питомого опору $\rho(x,T)$ (рис. 4a), коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ (рис. 4б) та магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (рис. 5b), пов'язані зі зміною густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$.

Отже, дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, отриманого легуванням сполуки LuNiSb атомами Zr шляхом заміщення у кристалграфічній позиції $4a$ атомів Lu показало складний характер входження атомів домішки у матрицю сполуки, коли одночасно відбуваються зміни у кількох кристалграфічних позиціях та у міжвузлях кристалу. Однак дане питання вимагає додаткових досліджень, зокрема структурних та моделювання електронної структури напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ за різних умов входження у структуру домішкових атомів Zr , а наведені експериментальні результати будуть слугувати при розрахунках реперними точками, що буде завданням наступної роботи.

Висновки

Отже, на основі результатів дослідження структурних, кінетичних, енергетичних та магнітних характеристик зразків твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x = 0 - 0,10$, встановлено, що для забезпечення стійкості структури та принципу електронейтральності у напівпровіднику одночасно генеруються як структурні дефекти акцепторної природи, так і донорної (ефективний заряд яких є протилежним), концентрація яких росте при збільшенні вмісту атомів Zr . Досліджений твердий розчин $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

Подяка

Робота виконана у рамках гранту МОН України № 0121U109766.

Ромака В. – професор, д.т.н.;

Стадник Ю. – к.х.н., пров.н.сп. кафедри неорганічної хімії;

Ромака Л. – к.х.н., пров.н.сп. кафедри неорганічної хімії;

Горинь А. – к.х.н., ст.н.сп. кафедри неорганічної хімії;

Пашкевич В. – к.т.н., доцент;

Ничипорук Г. – к.х.н., ст.н.сп. кафедри неорганічної хімії;

Гаранюк П. – к.т.н., доцент.

- [1] V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, V.Ya. Krayovskyy, L.P. Romaka, O.P. Guk, V.V. Romaka, M.M. Mykyuchuk, A.M. Horyn, The latest heat-sensitive materials and temperature transducers (Lviv Polytechnic Publishing House, Lviv, 2020); ISBN 978-966-941-478-6 [in Ukrainian].
- [2] V.V. Romaka, L.P. Romaka, V.Ya. Krayovskyy, Yu.V. Stadnyk, Stannides of rare earths and transition metals (Lviv Polytechnic Publishing House, Lviv, 2015); ISBN 978-617-607-816-6 [in Ukrainian].

- [3] I. Karla, J. Pierre, R.V. Skolozdra, J. Alloys Compd. 265, 42 (1998); [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00419-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00419-2).
- [4] R.V. Skolozdra, A. Guzik, A.M. Goryn, J. Pierre, Acta Phys. Polonica A 92, 343 (1997); <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.92.343>.
- [5] T. Harmening, H. Eckert, R. Pöttgen, Solid State Sci. 11(4), 900 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.12.007>.
- [6] V.V. Romaka, L. Romaka, A. Horyn, P. Rogl, Yu. Stadnyk, N. Melnychenko, M. Orlovskyy, V. Krayovskyy, J. Solid State Chem. 239, 145 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.04.029>.
- [7] V.V. Romaka, L. Romaka, A. Horyn, Yu. Stadnyk, J. Alloys Compd. 855, 157334 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157334>.
- [8] L.I. Anatyshuk, Thermoelements and thermoelectric devices (Naukova dumka, Kyiv 1979) [in Russian].
- [9] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7, 378-381, 118 (2001); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118>.
- [10] V.P. Babak, V.V. Shchepetov, J. Friction and Wear. 39, 38 (2018); <https://link.springer.com/article/10.3103/S1068366618010038>.
- [11] Yu. Stadnyk, L. Romaka, V.A. Romaka, A. Horyn, V. Krayovskii, P. Klyzub, M. Rokomanyuk, XXII Intern. Sem. Phys. Chem. Solids, June 17-19 (Lviv, Ukraine, 2020). P. 35.
- [12] B.I. Shklovskii and A.L. Efros, Electronic Properties of Doped Semiconductors (Springer, NY, 1984).
- [13] N.F. Mott and E.A. Davis, Electron Processes In Non-crystalline Materials (Clarendon Press, Oxford, 1979).

V.A. Romaka¹, Yu. Stadnyk², L. Romaka², A. Horyn², V. Pashkevich¹,
H. Nychporuk², P. Garanyuk¹

Investigation of Thermoelectric Material Based on $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ Solid Solution. I. Experimental Results

¹Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine, volodymyr.romaka@gmail.com;

²Ivan Franko L'viv National University, L'viv, Ukraine, Iyubov.romaka@gmail.com

The effect of doping of half-Heusler phase p -LuNiSb (MgAgAs structure type) by Zr atoms on the structural, kinetic, energetic and magnetic characteristics of the semiconductor solid solution $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ was studied in the ranges: $T = 80 - 400$ K, $x = 0 - 0.10$. From experimental studies it has been established that doping of p -LuNiSb compound with Zr atoms simultaneously generates both structural defects of acceptor and donor nature, the concentration of which increases with increasing content of Zr atoms. It was shown that the investigated semiconductor solid solution $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ is a promising thermoelectric material.

Keywords: semiconductor, electrical conductivity, thermopower coefficient, Fermi level.