

УДК: 537.311.322

ISSN 1729-4428 (Print)
ISSN 2309-8589 (Online)

В.А. Ромака¹, Ю. Стадник², Л. Ромака², А. Горинь², П. Демченко², П. Гаранюк¹

Особливості механізмів електропровідності напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}Al_xNiSn$

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

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

Досліджено структурні, кінетичні, енергетичні та магнітні властивості напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}Al_xNiSn$, отриманого легуванням фази пів-Гейслера n - $ZrNiSn$ атомами Al шляхом заміщення у позиції $4a$ атомів Zr. Встановлено, що атоми Al можуть займати різні кристалографічні позиції, спричиняючи складні трансформації кристалічної та електронної структур. Показано, що в $Zr_{1-x}Al_xNiSn$, $x = 0-0.02$, ріст періоду елементарної комірки $a(x)$ зумовлений переважним заміщенням у позиції $4a$ атомами Al ($r_{Al} = 0.143$ нм, $3s^23p^1$) присутніх там атомів Ni ($r_{Ni} = 0.125$ нм, $3d^84s^2$), генеруючи дефекти та енергетичні стани акцепторної природи. Зменшення періоду $a(x)$ $Zr_{1-x}Al_xNiSn$, $0.02 < x \leq 0.04$, викликане заміщенням атомів більшого розміру Zr ($r_{Zr} = 0.160$ нм, $4d^25s^2$) меншими атомами Al, що також генерує дефекти та енергетичні стани акцепторної природи. За концентрацій $Zr_{1-x}Al_xNiSn$, $x > 0.04$, атоми Al переважно локалізуються у тетраедричних порожнинах структури, генеруючи дефекти та енергетичні стани донорної природи. Співвідношення концентрацій генерованих енергетичних станів $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ визначає положення рівня Фермі ε_F . Проведені дослідження дозволили ідентифікувати механізми електропровідності для визначення умов синтезу термоелектричних матеріалів $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

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

Подана до редакції 15.02.2026; прийнято до друку 03.06.2026, опубліковано 30.06.2026.

Вступ

Запропоновані до розгляду результати досліджень продовжують програму пошуку нових термоелектричних матеріалів з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну, зокрема, умов оптимізації кінетичних властивостей напівпровідників на основі фаз пів-Гейслера n - $MNiSn$ ($M - Ti, Zr, Hf$) (структурний тип $MgAgAs$, пр. група $F\bar{4}3m$ [1]) [2-4]. Для отримання максимальних значень термоелектричної добротності Z ($Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$) сильним легування базових напівпровідників n - $MNiSn$ донорними і/або акцепторними домішками проводять оптимізацію значень коефіцієнта термо-ерс α , питомої електропровідності σ та коефіцієнта теплопровідності κ [5].

У даному контексті цікаво дослідити

напівпровідниковий твердий розчин $Zr_{1-x}Al_xNiSn$, отриманий сильним легуванням n - $ZrNiSn$ атомами Al ($3s^23p^1$), уведеними у структуру шляхом заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів Zr ($4d^25s^2$). При цьому важливо зрозуміти механізми входження атомів Al у матрицю напівпровідника, зокрема, природу генерованих структурних дефектів та відповідних енергетичних станів. Таке розуміння дозволить будувати стратегію оптимізації кінетичних властивостей термоелектричного матеріалу $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ для отримання максимальних значень термоелектричної добротності Z [5]. Враховуючи, що атом Zr містить більше валентних електронів, ніж атом Al, очікували на генерування у забороненій зоні ε_g $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ лише структурних дефектів акцепторної природи та відповідних енергетичних станів. При цьому легування напівпровідника електронного типу провідності n - $ZrNiSn$ акцепторною

домішкою Al приведе до збільшення ступеню компенсації через появу та ріст концентрації дірок, а також зміни механізмів електропровідності і навіть типу основних носіїв струму [6]. При дослідженні умов легування атомами Al фази пів-Гейслера n -TiNiSn встановлено, що атоми домішки займають різні кристалграфічні позиції, генеруючи одночасно у різних співвідношеннях структурні дефекти донорної та акцепторної природи [7].

Попередні дослідження сполуки ZrNiSn встановили низку особливостей її кристалічної та електронної структур [8]. Виявилось, що структура сполуки ZrNiSn є неупорядкованою, а кристалграфічна позиція $4a$ атомів Zr до $\sim 0.5\%$ зайнята атомами Ni ($3d^8 4s^2$), що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи (у Ni більше d -електронів) та донорні стани у забороненій зоні ε_g . Таке заміщення атомів Zr на атоми Ni реалізує механізм «априорного легування» напівпровідника донорами [9], а формула сполуки ZrNiSn з урахуванням утворених дефектів набуде вигляду: $(Zr_{1-y}Ni_y)NiSn$, $y \leq 0,01$. Іншою особливістю структури сполуки ZrNiSn є наявність тетраедричних пустот, які складають $\sim 24\%$ від загального об'єму елементарної комірки і можуть бути пастками як для домішкових, так і власних атомів сполуки, генеруючи структурні дефекти та відповідні енергетичні стани [8]. Ми зумисно акцентуємо увагу на особливостях кристалічної структури сполуки ZrNiSn, оскільки саме ці знання є основою для розуміння структурних та енергетичних трансформацій у напівпровідниковому твердому розчині $Zr_{1-x}Al_xNiSn$. Наведені нижче результати дослідження структурних, кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей фази пів-Гейслера n -ZrNiSn, легованої атомами Al, дозволить ідентифікувати механізми електропровідності для визначення умов синтезу термоелектричних матеріалів з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [5].

I. Методики дослідження

Зразки $Zr_{1-x}Al_xNiSn$, $x = 0.01-0.10$, виготовляли методом електродугового сплавлення шихти вихідних компонентів в атмосфері очищеного аргону. Для надання сплавам рівноважного стану проводили гомогенізувальне відпалювання за температури 1073 К упродовж 700 год з подальшим гартуванням у холодній воді без попереднього розбивання ампул. Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи проводили за масивами дифракційних даних, отриманих на дифрактометрах ДРОН-2,0м (Fe $K\alpha_1$ – випромінювання) і STOE STADI P (Cu $K\alpha_1$ – випромінювання). Хімічний склад зразків контролювали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU). Структурні параметри зразків $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ розраховували за допомогою програми Fullprof Suite [10]. Для упорядкованого варіанту кристалічної структури $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ методом KKR у наближенні когерентного потенціалу CPA і локальної

густини LDA для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi-Janak-Williams (MJW) [11] проведено розрахунок розподілу густини електронних станів DOS [12]. Точність розрахунку положення рівня Фермі $\varepsilon_F \pm 4$ меВ. Для дослідження електротранспортних властивостей використовували зразки правильної геометричної форми. Вимірювали температурні та концентраційні залежності питомого електроопору $\rho(T)$, коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$ та питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (метод Фарадея) зразків твердого розчину $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ у діапазонах: $T = 80-400$ К, $N_{Al} = 1.9 \cdot 10^{20}$ cm^{-3} ($x = 0.01$) – $1.1 \cdot 10^{21}$ cm^{-3} ($x = 0.06$). Вимірювання значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$ здійснювали потенціометричним методом відносно міді. Спад напруги на зразках визначали за різних напрямів електричного струму для уникнення впливу можливого p - n переходу у місцях контактів.

II. Дослідження особливостей кристалічної та електронної структури $Zr_{1-x}Al_xNiSn$

Згідно рентгенівського фазового аналізу дифрактограми зразків $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ за вмісту Al $x = 0-0.06$ індексуються у структурному типі MgAgAs [1] і не містять сторонніх фаз. В упорядкованому варіанті кристалічної структури $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ атоми Zr(Al) займають правильну систему точок $4a$ (0, 0, 0), Ni – $4d$ ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$), Sn – $4c$ ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$). Уточнення структури зразка $Zr_{0.97}Al_{0.03}NiSn$ методом Рітвельда підтвердило його приналежність до структурного типу MgAgAs ($a = 0.61069(1)$ нм, $R_1 = 0.0475$, $R_p = 0.0833$, $R_{wp} = 0.111$, $\chi^2 = 1.43$). Експериментальну, теоретичну та різницеву дифрактограми зразка $Zr_{0.97}Al_{0.03}NiSn$ наведено на рис. 1а.

За більших концентрацій атомів Al у зразках $Zr_{1-x}Al_xNiSn$, $x > 0.06$, на дифрактограмах проявилися незначні відбиття, які було ідентифіковано як відбиття, що належать бінарним сполукам $ZrSn_2$ та NiAl. З цієї причини дослідження електрокінетичних та магнітних властивостей $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ проведено на зразках зі складами $x = 0-0.06$, дифрактограми яких не містять слідів сторонніх фаз.

Оскільки атомний радіус Al ($r_{Al} = 0.143$ нм) менший за атомний радіус Zr ($r_{Zr} = 0.160$ нм), моделювання поведінки періоду елементарної комірки $a(x)$ зразків $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ очікувано показало лінійне зменшення його значень. У той же час розрахунок періоду елементарної комірки $a(x)$ на основі отриманих дифракційних даних показав, що входження атомів Al у кристалічну структуру напівпровідника супроводжується складними структурними перетвореннями, а не очікуваною лінійною зміною при заміщенні атомів Zr у кристалграфічній позиції $4a$ (рис. 1б). Як можемо бачити з рис. 1б, введення найменшої в експерименті концентрації атомів Al, $x = 0.01$, супроводжується непрогнозованим стрімким збільшенням періоду комірки $a(x)$ $Zr_{1-x}Al_xNiSn$. За концентрації атомів Al, $x \approx 0.02$, період комірки $a(x)$ $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ досягає

максимальних значень, а при ще більших концентраціях, $x > 0.02$, значення періоду $a(x)$ зменшуються.

У Вступі ми акцентували увагу на особливостях кристалічної структури сполуки $ZrNiSn$, яка є неупорядкованою у результаті заміщення у кристалографічній позиції $4a$ частини атомів Zr на атоми Ni [8]. Оскільки атомний радіус Ni ($r_{Ni} = 0.125$ нм) значно менший за атомний радіус Al ($r_{Al} = 0.143$ нм), то збільшення періоду елементарної комірки $a(x)$ $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ за концентрацій $0 < x \leq 0.02$ (рис. 1б) є результатом заміщення у кристалографічній позиції $4a$ присутніх там атомів Ni ($3d^84s^2$) на домішкові атоми Al ($3s^23p^1$). Таке заміщення супроводжується генеруванням у кристалі $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ структурних дефектів акцепторної природи (атом Al має менше валентних електронів, ніж атом Ni). У забороненій зоні ϵ_g напівпровідника $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ з'являються домішкові акцепторні стани ϵ_A^1 , а також одночасно зникне така сама кількість донорних станів ϵ_D , які існували в n - $ZrNiSn$ як результат заміщення у позиції $4a$ атомів Zr ($4d^25s^2$) на атоми Ni («априорне легування» донорами [9]). Напівпровідник $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ стає сильно легованим та сильно компенсованим [6].

З рис. 1б видно, що зменшення періоду комірки $a(x)$ $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ на ділянці концентрацій $0.02 < x \leq 0.06$ не є лінійним, як могло бути за умови заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів більшого розміру Zr ($r_{Zr} = 0.160$ нм) атомами меншого розміру Al ($r_{Al} = 0.143$ нм). За вказаних концентрацій на залежності $a(x)$ умовно можна виділити дві ділянки: стрімкого, практично лінійного зменшення періоду на ділянці $0.02 < x \leq 0.04$ та пологої з виходом на квазінасичення зміни періоду за концентрацій $x > 0.05$. Стрімку зміну періоду $a(x)$ $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ за концентрацій $0.02 < x \leq 0.04$ ми пов'язуємо саме із заміщенням у позиції $4a$ атомів Zr атомами Al .

У той же час поведінка $a(x)$ $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ за концентрацій $x > 0.04$ не є очевидною і не може бути пояснена простим заміщенням одних атомів іншими. Адже у структурі $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ відбувається лінійне збільшення концентрації атомів Al , а швидкість зміни періоду $a(x)$ зменшується значно повільніше і виходить на квазінасичення за $x > 0.05$. Нижче, за результатами електрокінетичних та енергетичних

властивостей $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ буде встановлено механізм цих структурних змін, а також змін в електронній структурі напівпровідника.

Зменшення періоду комірки $a(x)$ твердого розчину $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ на ділянці концентрацій $x > 0.02$ є зрозумілим і викликане заміщенням у кристалографічній позиції $4a$ атомів більшого розміру Zr ($r_{Zr} = 0.160$ нм) атомами меншого розміру Al ($r_{Al} = 0.143$ нм). У цьому випадку таке заміщення генеруватиме у кристалічній структурі $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ дефекти акцепторної природи, оскільки атом Al ($3s^23p^1$) має менше валентних електронів, ніж атом Zr ($4d^25s^2$). При цьому у забороненій зоні ϵ_g напівпровідника також з'являються домішкові акцепторні стани ϵ_A^2 іншої природи та глибини залягання, що збільшить ступінь компенсації. Оскільки у напівпровіднику електронного типу провідності з'являється два різних канали генерування акцепторних станів, то за певної концентрації атомів Al можлива зміна типу основних носіїв струму.

Отже, рентгеноструктурні дослідження напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ показують, що за різних концентрацій атоми Al можуть витіснити з кристалографічної позиції $4a$ атоми Ni та Zr , генеруючи при цьому структурні дефекти акцепторної природи та відповідні їм енергетичні стани. Співвідношення донорних та акцепторних станів $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ визначатиме тип електропровідності (напівпровідниковий чи металічний), а також тип основних носіїв струму. Подібний ефект спостерігали при дослідженні напівпровідникового твердого розчину $Ti_{1-x}Al_xNiSn$ [7].

Для встановлення положення рівня Фермі ϵ_F відносно зон неперервних енергій, ширини забороненої зони ϵ_g розраховано розподіл густини електронних станів (DOS) для упорядкованого варіанту кристалічної структури твердого розчину $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ (рис. 2). Оскільки заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів Zr на атоми Al генерує структурні дефекти акцепторної природи, то вже за найменшої в експерименті концентрації атомів Al , $x = 0.01$, рівень Фермі ϵ_F (пунктирна лінія) починає віддалятися від зони провідності ϵ_C . За концентрацій $x \approx 0.02$ рівень Фермі ϵ_F розташується біля середини

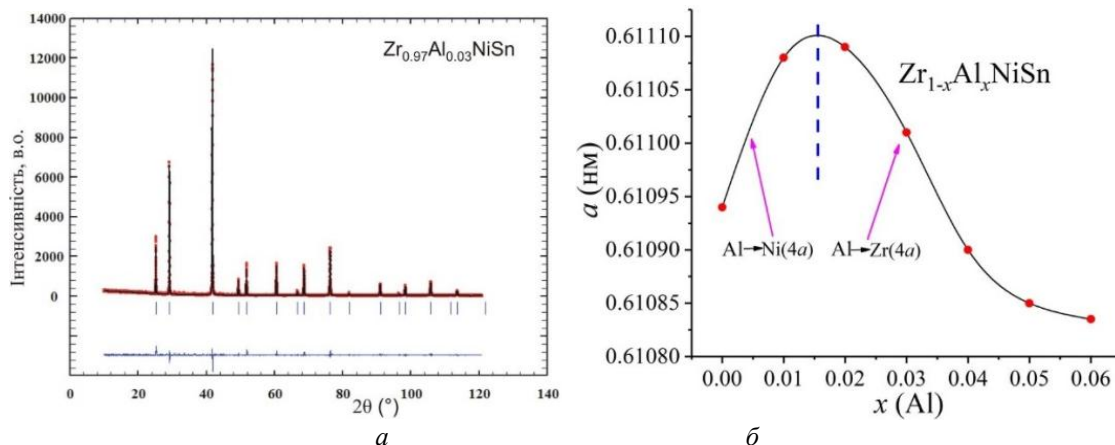


Рис. 1. Дифрактограма зразка $Zr_{0.97}Al_{0.03}NiSn$ (а) та зміна періоду елементарної комірки $a(x)$ напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ (б).

забороненої зони ε_g напівпровідника (стан повної компенсації), що в експерименті зумовить максимальні значення питомого електроопору ρ . За ще більших концентрацій, коли рівень Фермі ε_F перетне середину забороненої зони ε_g і буде наближатися до валентної зони ε_V , зміниться тип основних носіїв струму напівпровідника. В експерименті це відобразиться додатними значеннями коефіцієнта термо-ерс α і дірки будуть основними носіями струму $Zr_{1-x}Al_xNiSn$. Розрахунки показують, що перетин рівня Фермі ε_F та краю валентної зони ε_V відбудеться за концентрації $x \approx 0.04$, що змінить тип електропровідності $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ з активаційної на металічну [6]. При цьому на температурних залежностях питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ зникнуть активаційні ділянки, а зростання електроопору $\rho(T)$ з температурою зумовлять механізми розсіювання носіїв струму. Електрокінетичні дослідження твердого розчину $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ покажуть ступінь адекватності результатів моделювання його електронної структури, а також висновків структурних досліджень щодо генерування у напівпровіднику лише акцепторних станів.

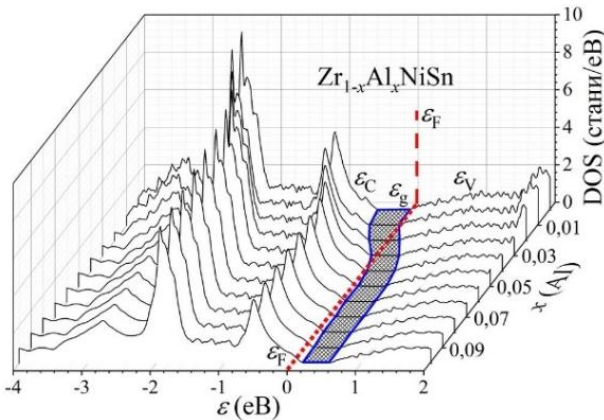


Рис. 2. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS для упорядкованого варіанту структури напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}Al_xNiSn$.

III. Дослідження електрокінетичних, енергетичних та магнітних властивостей $Zr_{1-x}Al_xNiSn$

На рис. 3 та 4 наведено температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}Al_xNiSn$, $x=0-0.06$. Наявність на залежностях $\ln(\rho(1/T,x))$ та $\alpha(1/T,x)$ високо- та низькотемпературних активаційних ділянок (рис. 3) свідчить, що досліджені зразки є легованими та компенсованими напівпровідниками, в яких присутні кілька активаційних механізмів електропровідності [6]. Температурні залежності $\ln(\rho(1/T,x))$ $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ можуть бути описані за допомогою формули (1) [6]:

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

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму $\varepsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі ε_F у зону провідності ε_C , а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність $\varepsilon_3^p(x)$ з енергіями, близькими до рівня Фермі ε_F . Розраховані за формулою (1) значення енергій активації $\varepsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі ε_F у зону провідності ε_C показано на рис. 5а, крива 1.

Зміну з температурою коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ (рис. 3) описує формула (2) [6]:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left(\frac{\varepsilon_1^a}{k_B T} - \gamma + 1 \right), \quad (2)$$

де γ – параметр, що залежить від природи механізмів розсіювання. На основі формули (2) з високо- та низькотемпературних активаційних ділянок залежності $\alpha(1/T,x)$ розраховано значення енергій активації $\varepsilon_1^a(x)$ та $\varepsilon_3^a(x)$. Автори [3, 4] показали, що енергії $\varepsilon_1^a(x)$ та $\varepsilon_3^a(x)$ пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації легованого та компенсованого напівпровідника. Чим вищою є ступінь компенсації напівпровідника, тим більшою є амплітуда модуляції зон [6]. Розраховані значення енергій активації $\varepsilon_1^a(x)$ напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ показано на рис. 5а (крива 2).

Наявність на залежностях $\ln(\rho(1/T,x))$ $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ високотемпературної активації також є свідченням того, що рівень Фермі ε_F лежить у забороненій зоні ε_g напівпровідника поблизу зони провідності ε_C , а електрони є основними носіями струму. На це вказують від’ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ за усіх концентрацій та температур (рис. 3, 4). І якщо експериментальні результати зміни з температурою питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ за концентрацій $x=0-0.02$ узгоджуються з результатами моделювання електронної структури (рис. 2), то у зразках за вмісту Al $0.02 < x \leq 0.06$ мають місце невідповідності. Першою такою невідповідністю є від’ємні значення коефіцієнта термо-ерс α для зразків $Zr_{1-x}Al_xNiSn$, $0.02 < x \leq 0.06$. Це означає, що рівень Фермі ε_F за всіх досліджених концентрацій атомів Al залишається у забороненій зоні ε_g і лежить ближче до зони провідності ε_C , ніж до валентної зони ε_V . Оскільки розглянуті вище трансформації кристалічної та електронної структур $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ передбачали появу лише акцепторних станів і їхнє зростання при збільшенні концентрації атомів Al, то з експерименту випливає також процес генерування донорних станів за не встановленим механізмом, які компенсують акцепторні стани.

Аналіз температурних залежностей $\ln(\rho(1/T,x))$ $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ (рис. 3) показує, що у зразках складів $ZrNiSn$, $Zr_{0.99}Al_{0.01}NiSn$ та $Zr_{0.98}Al_{0.02}NiSn$ за низьких температур електропровідність визначають стрибки носіїв по локалізованих станах в околі енергії Фермі ε_F . Факт існування стрибкової ε_3^p -провідності у напівпровідниках n -типу за відносно невеликих концентрацій акцепторів є зрозумілим. Незрозумілою є відсутність стрибкової ε_3^p -провідності за більших концентрацій акцепторів $Zr_{1-x}Al_xNiSn$, $x = 0.03-0.06$, коли знак коефіцієнта термо-ерс α є від’ємним. У цих

зразках за низьких температур значення питомого електроопору зростають зі збільшенням температури (металічна провідність). Металізація низькотемпературної провідності для зразків $Zr_{1-x}Al_xNiSn$, $x = 0.03-0.06$, вказує на наявність біля краю зони провідності ε_C значної кількості дрібних донорних станів невідомого походження, хвильові функції яких перетинаються зі станами зони провідності ε_C , утворюючи «хвіст». Така енергетична близькість полегшує іонізацію донорів та появу значного числа вільних електронів у зоні провідності ε_C .

Отже, експериментальні результати вказують, що у зразках $Zr_{1-x}Al_xNiSn$, $x = 0.03-0.06$, за низьких температур є значне число донорних станів, концентрація яких переважає концентрацію генерованих акцепторних станів, що проявляється від'ємними значеннями коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ та металічною провідністю за низьких температур. При цьому рівень Фермі ε_F знаходиться у забороненій зоні ε_g на значній відстані від краю зони провідності ε_C .

Легування n - $ZrNiSn$ найменшою в експерименті концентрацією атомів Al за концентрацій $x = 0-0.02$ супроводжується збільшенням питомого електроопору $\rho(x,T)$ для всіх досліджених температур, наприклад, за $T = 80$ К від $\rho_{x=0} = 129.1$ $\mu\Omega\cdot m$ до

$\rho_{x=0.02} = 3450.3$ $\mu\Omega\cdot m$ та $\rho_{x=0.03} = 2663.4$ $\mu\Omega\cdot m$ (рис. 4а). При цьому значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ за цих концентрацій та досліджених температур залишаються від'ємними, вказуючи на розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g біля зони провідності ε_C (рис. 4б). Зміна питомого опору $\rho(x,T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ за концентрацій $x = 0-0.02$ узгоджується з висновками структурних досліджень. Так, при аналізі структурних перетворень $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ встановлено, що ріст періоду елементарної комірки $a(x)$ за концентрацій $x = 0-0.02$ зумовлений заміщенням атомами Al у кристалографічній позиції 4а присутніх там атомів Ni та Zr, що генерує акцепторні стани у забороненій зоні ε_g .

За концентрації $x \approx 0.02$ та температури $T = 80$ К на залежностях питомого електроопору $\rho(x,T)$ $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ з'являється екстремум, який з ростом температури зміщується в область більших концентрацій атомів Al. Поява екстремуму на залежності $\rho(x,T)$ є результатом зміни співвідношення наявних у напівпровіднику іонізованих акцепторних та донорних станів. У напівпровіднику електронного типу провідності $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ зменшення питомого електроопору $\rho(x,T)$ за концентрацій $0.2 < x \leq 0.06$ при легуванні, як передбачалося, акцепторною домішкою є можливим лише у випадку появи та збільшення концентрації електронів невідомого походження.

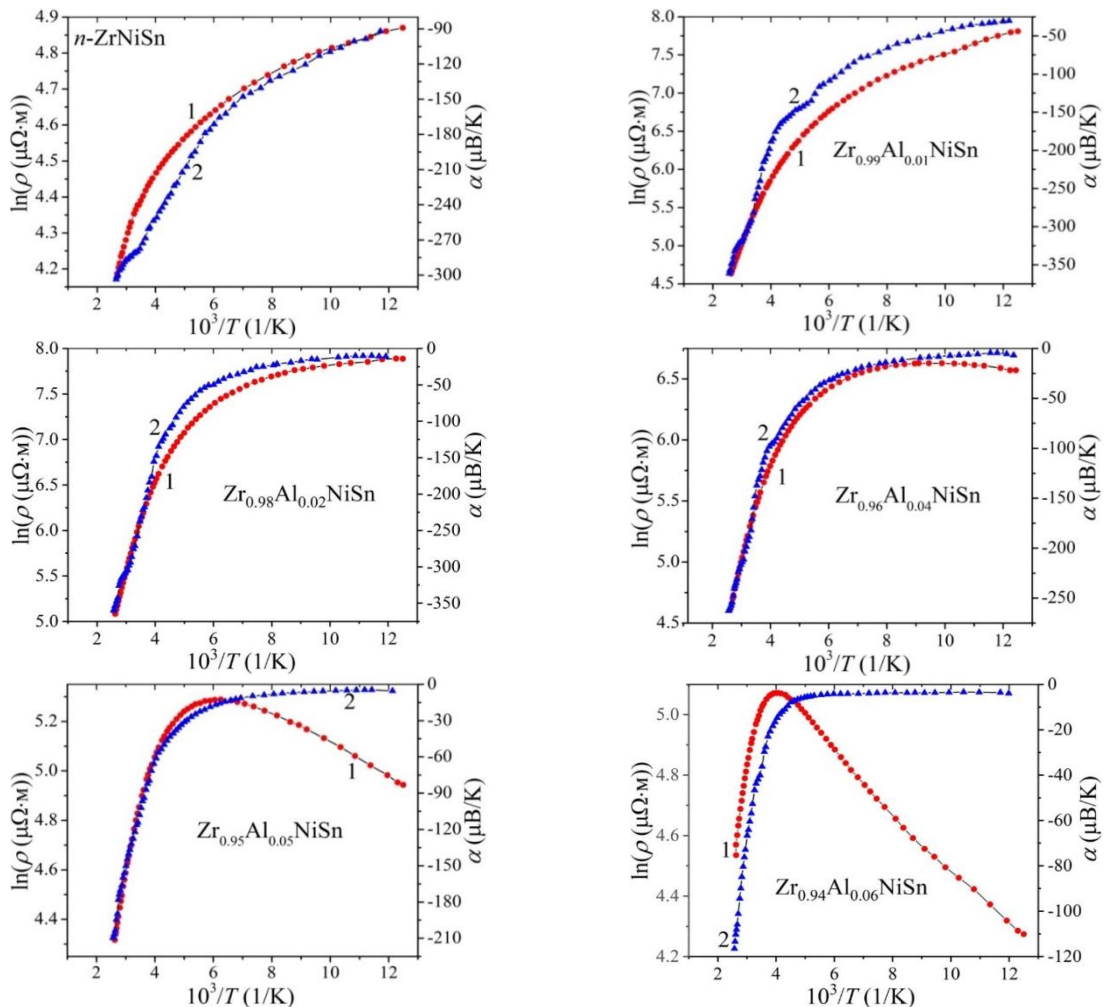


Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T,x))$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ (2) напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}Al_xNiSn$.

У даному контексті виникає логічне питання стосовно механізмів генерування донорів у напівпровіднику $Zr_{1-x}Al_xNiSn$. Зрозуміло, що відповідь пов'язана з трансформацією електронної структури $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ як результат перетворень у кристалічній структурі при входженні атомів Al у матрицю напівпровідника.

У Вступі було зазначено, що особливістю структури сполуки $ZrNiSn$ є наявність тетраедричних пустот, які складають ~24% від загального об'єму елементарної комірки. Автори роботи [8] показали, що для твердих розчинів заміщення на основі сполуки $ZrNiSn$ енергетично доцільним є зайняття атомами домішки, а також атомами Ni, витісненими з кристалографічної позиції 4a, тетраедричних пустот структури. При цьому у напівпровіднику генеруються структурні дефекти донорної природи та відповідні енергетичні стани. Можемо припустити, що у випадку твердого розчину $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ за концентрацій $x > 0.04$ атоми Al також можуть займати тетраедричні пустоти структури, генеруючи донорні стани. І що важливо, така локалізація атомів домішки практично не відобразиться на зміні періоду елементарної комірки.

Висловлене припущення стосовно зайняття атомами Al тетраедричних пустот структури та генерування донорних станів $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ знаходить своє підтвердження у поведінці періоду елементарної комірки $a(x)$ за концентрацій $x > 0.04$ (рис. 1б). Оскільки у структурі $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ відбувається лінійне збільшення концентрації атомів Al, а швидкість

зменшення періоду комірки значно повільніша, логічним є висновок про локалізацію частини атомів Al у тетраедричних пустотах структури напівпровідника. При цьому, як видно з характеру зміни $a(x)$ $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ за $x > 0.04$, з ростом концентрації атомів Al їхня частка у тетраедричних пустотах зростає. На це показує вихід залежності $a(x)$ на квазінасичення за $x > 0.05$ (рис. 1б).

Доказом генерування донорних станів при легуванні n - $ZrNiSn$ атомами Al є поведінка енергії Фермі ε_F $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ за концентрацій $x = 0-0.06$. На рис. 5а наведено зміну енергії активації електронів ε_1^p з рівня Фермі ε_F у зону провідності ε_C (від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (рис. 3, 4б)). Легування n - $ZrNiSn$ атомами Al приводить до дрейфу рівня Фермі ε_F від зони провідності ε_C до середини забороненої зони ε_g $Zr_{1-x}Al_xNiSn$. Так, якщо у n - $ZrNiSn$ рівень Фермі ε_F знаходився на відстані 28.9 меВ від краю зони провідності ε_C , то у напівпровіднику $Zr_{0.99}Al_{0.01}NiSn$ вже на відстані 91.6 меВ, а в $Zr_{0.98}Al_{0.02}NiSn$ – 118.2 меВ. Дрейф рівня Фермі ε_F від зони провідності ε_C у напівпровіднику n -типу провідності можливий лише за умови збільшення числа акцепторних станів, що відповідає результатам структурних досліджень та розрахунку електронної структури $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ (рис. 2). Однак за більших концентрацій атомів Al рівень Фермі ε_F всупереч розрахункам починає рухатися у зворотному напрямі до зони провідності ε_C , про що свідчать від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (рис. 3, 4б).

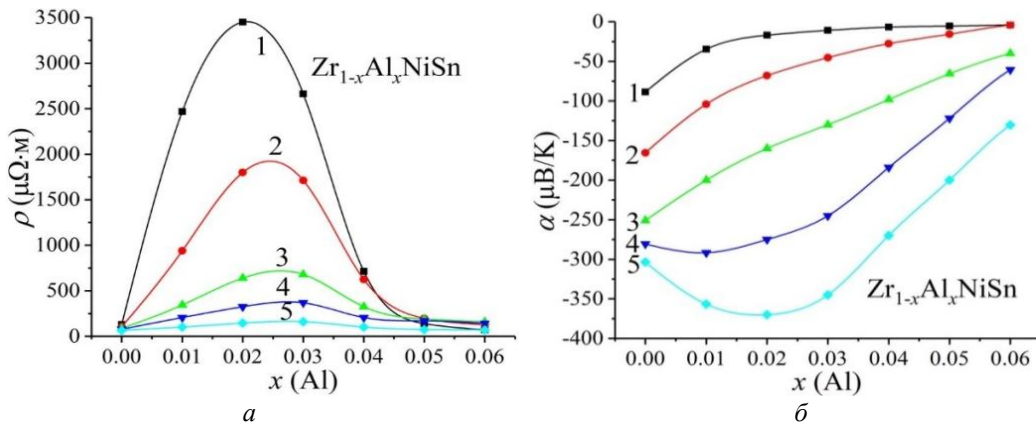


Рис. 4. Зміна питомого електроопору $\rho(x, T)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (б) $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ за різних температур: 1 – $T=80$ К; 2 – $T=160$ К; 3 – $T=250$ К; 4 – $T=300$ К; 5 – $T=380$ К.

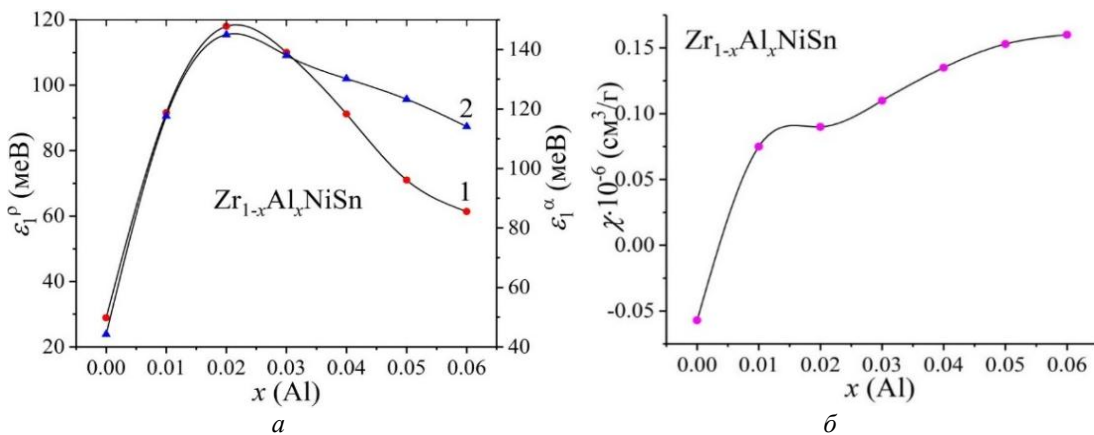


Рис. 5. Зміна енергій активації ε_1^p (1) і ε_1^a (2) (а) та питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (б) напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}Al_xNiSn$.

Зокрема, у напівпровіднику $Zr_{0.97}Al_{0.03}NiSn$ рівень Фермі ε_F знаходиться на відстані 110.1 меВ від зони провідності ε_C , у $Zr_{0.96}Al_{0.04}NiSn$ на відстані 91.2 меВ, а в $Zr_{0.94}Al_{0.06}NiSn$ – 61.4 меВ. Реверсний рух рівня Фермі ε_F $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ за концентрацій Al, $x > 0.02$, однозначно свідчить, що у напівпровіднику з'явилося потужне джерело донорних станів, швидкість генерування яких переважає швидкість генерування акцепторних станів.

Аналіз поведінки енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ показує, що на ділянці концентрацій $x = 0-0.02$ залежність є практично лінійною (рис. 5а, крива 1). Це дозволяє оцінити швидкість руху рівня Фермі ε_F від краю зони провідності ε_C у глибину забороненої зони ε_g , яка рівна: $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 59.1$ меВ/%Al. Зворотній рух рівня Фермі ε_F на ділянці концентрацій $x = 0.03-0.05$ відбувається з меншою у ~ 3 рази швидкістю $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 19.5$ меВ/%Al. Той факт, що на двох концентраційних ділянках напрям руху та швидкість руху рівня Фермі ε_F є різними, засвідчує зміни у кристалічній та електронній структурах $Zr_{1-x}Al_xNiSn$, які супроводжуються різними швидкостями генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи та відповідних їм енергетичних станів. Отримані результати не дозволяють отримати числові значення швидкості генерування окремо акцепторних та донорних станів, що можна зробити лише при співставленні результатів експериментальних вимірювань структурних та енергетичних властивостей з моделюванням цих властивостей за різних варіантів просторового розміщення атомів у вузлах комірки. Однак це виходить за межі даної роботи.

Наведені результати зміни структурних (рис. 1б), електрокінетичних (рис. 3, 4) та енергетичних властивостей (рис. 5а) твердого розчину $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ узгоджуються з результатами експериментальних вимірювань питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (рис. 5б). Вимірювання питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ підтвердили попередні результати стосовно напівпровідника n - $ZrNiSn$ [3, 4, 8], який є слабким діаманетиком. На це вказують від'ємні значення питомої магнітної сприйнятливості $\chi = -0.07 \cdot 10^{-6}$ см³/г. Як можна бачити з рис. 5б, за найменшої в експерименті концентрації атомів Al, $x = 0.01$, змінюється магнітний стан напівпровідника $Zr_{1-x}Al_xNiSn$, який стає парамагнетиком Паулі. Оскільки питома магнітна сприйнятливість парамагнетика Паулі визначається виключно електронним газом і є пропорційною густині станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)(x)$, то збільшення значень $\chi(x)$ за концентрацій атомів Al, $x > 0.02$, є результатом збільшення концентрації вільних електронів за описаним вище механізмом.

Отже, дослідження кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}Al_xNiSn$, $x = 0-0.06$, не лише підтвердили висновки структурних досліджень стосовно заміщення атомами Al, залежно від їхньої концентрації, атомів Zr та Ni у позиції 4а, але також виявили механізм генерування донорних станів при локалізації атомів Al у тетраедричних пустотах

структури. Це дозволило ідентифікувати механізми електропровідності для визначення умов синтезу термоелектричного матеріалу $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

Висновки

За результатами дослідження структурних, електрокінетичних, енергетичних та магнітних властивостей нового напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}Al_xNiSn$, отриманого легуванням n - $ZrNiSn$ атомами Al шляхом заміщення у позиції 4а атомів Zr, виявлено складний характер структурних та енергетичних трансформацій. Встановлено, що атоми Al можуть займати різні кристалографічні позиції, спричиняючи зміни кристалічної та електронної структур. Показано, що в $Zr_{1-x}Al_xNiSn$, $x = 0-0.02$, ріст періоду елементарної комірки $a(x)$ зумовлений переважним заміщенням у позиції 4а атомами Al ($r_{Al} = 0.143$ нм, $3s^23p^1$) присутніх там атомів Ni ($r_{Ni} = 0.125$ нм, $3d^84s^2$), генеруючи дефекти та енергетичні стани акцепторної природи. Зменшення періоду $a(x)$ $Zr_{1-x}Al_xNiSn$, $0.02 < x \leq 0.04$, викликане заміщенням атомів більшого розміру Zr ($r_{Zr} = 0.160$ нм, $4d^25s^2$) меншими атомами Al, що також генерує дефекти та енергетичні стани акцепторної природи. За концентрацій $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ $x > 0.04$ атоми Al переважно локалізуються у тетраедричних пустотах структури, генеруючи дефекти та енергетичні стани донорної природи. Співвідношення концентрацій генерованих енергетичних станів $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ визначає положення рівня Фермі ε_F . Проведені дослідження дозволили ідентифікувати механізми електропровідності для оптимізації параметрів синтезу термоелектричних матеріалів $Zr_{1-x}Al_xNiSn$ з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

Подяка

Робота виконана в рамках грантів МОН України (№ 0124U000989, № 0124U001146).

Ромака Володимир – д.т.н., к.ф.-м.н., професор НУ «Львівська політехніка»;

Стадник Юрій – к.х.н., пров.н.сп. кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету ім. І. Франка;

Ромака Любов – к.х.н., пров.н.сп. кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету ім. І. Франка;

Горинь Андрій – к.х.н., старший наук. сп. кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету ім. І. Франка;

Демченко Павло – к.х.н., пров.н.сп. кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету ім. І. Франка;

Гаранюк Петро – к.т.н., доцент Національного університету «Львівська політехніка».

- [1] R. Marazza, R. Ferro, G. Rambaldi, *Some phases in ternary alloys of titanium, zirconium, and hafnium, with a MgAgAs or AlCu₂Mn type structure*, J. Less-Common Met., 39, 341 (1975); [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(75\)90207-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(75)90207-6).
- [2] В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, В.Я. Крайовський, Л.П. Ромака, О.П. Гук, В.В. Ромака, М.М. Микийчук, А.М. Горинь, *Новітні термочутливі матеріали та перетворювачі температури* (в-во Національного університету "Львівська політехніка", Львів, 2020); <https://opac.lpnu.ua/bib/1131184>.
- [3] V.A. Romaka, M.G. Shelyapina, Yu.K. Gorelenko, D. Fruchart, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, V.F. Chekurin, *Special Features of Conductivity Mechanisms in Heavily Doped n-ZrNiSn Intermetallic Semiconductors*, Semiconductors, 40(6), 655 (2006); <https://doi.org/10.1134/S106378260606008X>.
- [4] V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, V.V. Romaka, D. Fruchart, Yu.K. Gorelenko, V.F. Chekurin, A.M. Horyn, *Features of electrical conductivity in the n-ZrNiSn intermetallic semiconductor heavily doped with the In acceptor impurity*, Semiconductors, 41(9) 1041 (2007); <https://doi.org/10.1134/S1063782607090072>.
- [5] L.I. Anatyshchuk. Thermoelectricity. Physics of thermoelectricity, Institute of Thermoelectricity, Kyiv, Chernivtsi, Vol. 1 (1998).
- [6] B.I. Shklovskii and A.L. Efros, *Electronic properties of doped semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1984); <https://doi.org/10.1007/978-3-662-02403-4>.
- [7] Ю. Стадник, В.А. Ромака, Л. Ромака, А. Горинь, В. Пашкевич, *Експериментальні дослідження нового термоелектричного матеріалу на основі напівпровідникового твердого розчину Ti_{1-x}Al_xNiSn*, Фізика і хімія твердого тіла, 25(1), 157 (2024). <https://doi.org/10.15330/pcss.25.1.157-163>.
- [8] V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, V. Krayovskii, *Peculiarities of structural disorder in Zr- and Hf-containing Heusler and half-Heusler stannides*, Intermetallics, 35, 45 (2013); <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2012.11.022>.
- [9] V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.G. Akselrud, V.V. Romaka, D. Fruchart, P. Rogl, V.N. Davydov, Yu.K. Gorelenko, *Mechanism of Local Amorphization of a Heavily Doped Ti_{1-x}V_xCoSb Intermetallic Semiconductor*, Semiconductors, 42(7), 753 (2008); <https://doi.org/10.1134/S1063782608070014>.
- [10] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis*. Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7 378 (2001); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118>.
- [11] V. Moruzzi, J. Janak, A. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon Press, NY (1978). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-022705-4.50002-8>.
- [12] M. Schruter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy, *First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys*, Phys. Rev. B 52, 188 (1995); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.188>.

V.A. Romaka¹, Yu. Stadnyk², L. Romaka², A. Horyn², P. Demchenko², P. Haraniuk¹

Features of mechanisms of electrical conductivity of semiconductor solid solution Zr_{1-x}Al_xNiSn

¹National University "Lvivska Politechnika", Lviv, Ukraine, volodymyr.romaka@gmail.com;

²Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine, stadnykyu@gmail.com

The structural, electrokinetic, energetic, and magnetic properties of the semiconductor solid solution Zr_{1-x}Al_xNiSn, obtained by doping the half-Heusler phase n-ZrNiSn with Al atoms by substituting Zr atoms in the 4a position, were investigated. It was established that Al atoms can occupy different crystallographic positions, causing complex transformations of the crystal and electronic structures. It was shown that in Zr_{1-x}Al_xNiSn, x = 0–0.02, the increase in the unit cell parameter a(x) is due to the preferential substitution of the Ni atoms present (r_{Ni} = 0.125 nm) in the 4a position by Al atoms (r_{Al} = 0.143 nm) generating defects and energy states of an acceptor nature. The decrease in the parameter a(x) for Zr_{1-x}Al_xNiSn, 0.02 < x ≤ 0.04, is caused by the replacement of larger Zr atoms (r_{Zr} = 0.160 nm, 4d²5s²) with smaller Al atoms, which also generates defects and energy states of an acceptor nature. At concentrations of Zr_{1-x}Al_xNiSn, x > 0.04, Al atoms are mainly localized in tetrahedral voids of the structure, generating defects and energy states of a donor nature. The ratio of the concentrations of the generated energy states of Zr_{1-x}Al_xNiSn determines the position of the Fermi level ε_F. The performed studies allowed us to identify the mechanisms of electrical conductivity to determine the conditions for the synthesis of thermoelectric materials Zr_{1-x}Al_xNiSn with the maximum efficiency of converting thermal energy into electrical energy.

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