

Л.П. Ромака¹, Ю.В. Стадник¹, В.В. Ромака^{1,2,3}, П.-Ф. Рогль³,
В.А. Ромака², А.М. Горинь¹

Дослідження структурних, термодинамічних та енергетичних характеристик твердого розчину $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$

¹Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,
e-mail: lyubov.romaka@gmail.com;

²Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

³Віденський університет, вул. Верінгерштрассе, 42, Відень, А-1090, Австрія

Досліджено особливості кристалічної та електронної структур, термодинамічні та енергетичні характеристики напівпровідникового твердого розчину $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$. Показано, що у сполуці $ZrNiSn$ одночасно існують два види структурних дефектів донорної природи, які породжують у забороненій зоні дві донорні зони з різною енергією іонізації: а) донорна зона ε_D^1 , утворена у результаті часткового, до $\sim 1\%$, зайняття атомами Ni позиції 4a атомів Zr (механізм «ап'юріорного легування») та глибока донорна зона ε_D^2 , утворена у результаті часткового зайняття атомами Ni тетраедричних пустот (Vac). Заміщення в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ у позиції 4c атомів Ni на Rh генерує структурні дефекти акцепторної природи та породжує у забороненій зоні домішкову акцепторну зону ε_A , що поряд з існуванням у напівпровіднику донорних зон ε_D^1 та ε_D^2 робить його сильно легованим та сильно компенсованим. Отримані результати дозволяють зрозуміти механізми електропровідності термоелектричних матеріалів на основі n - $ZrNiSn$ та шляхи усвідомленої оптимізації їхніх характеристик для отримання максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну.

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

Стаття постуила до редакції 20.04.2018; прийнята до друку 15.06.2018.

Вступ

Дослідження кінетичних та магнітних характеристик термоелектричного матеріалу на основі напівпровідникового твердого розчину $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ виявили цікаву особливість у поведінці рівня Фермі ε_F в залежності від концентрації атомів Rh та температури [1]. Ці результати дозволили авторам висунути припущення, що або у напівпровіднику одночасно з акцепторами ε_A генеруються донори ε_D^2 невідомого походження з більшою, ніж в акцепторів ε_A , енергією іонізації, і/або вони сформовані ще у $ZrNiSn$ у спосіб, що відрізняється від механізму «ап'юріорного легування» [2]. Нагадаємо, що згідно механізму «ап'юріорного легування» [2] структура $ZrNiSn$ (стр. тип MgAgAs, пр. група $F\bar{4}3m$ [3]) є неупорядкованою у результаті часткового, до $\sim 1\%$ ($z = 0,01$), зайняття атомами Ni ($3d^8 4s^2$) позиції 4a атомів Zr ($4d^2 5s^2$), що генерує структурні дефекти донорної природи і відповідну донорну зону ε_D^1 (у Ni більше d -електронів), а формула сполуки набере виду $(Zr_{1-z}Ni_z)NiSn$.

Розчинення у $ZrNiSn$ атомів рідкісноземельних i /або d -, p -елементів упорядковує структуру (Ni залишає позицію 4a) і за концентрації домішки $\sim 1\%$ дефекти донорної природи та зона ε_D^1 зникають.

Так, в [1] встановили, що в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ за температури $T = 80$ K та найменшої концентрації Rh ($x = 0,005$) коефіцієнт термо-ерс $\alpha(x)$ змінює знак з від'ємного (для n - $ZrNiSn$) на додатний. Така зміна знаку $\alpha(x)$ прогнозувалася, оскільки заміщення у позиції 4c атомів Ni на Rh ($4d^8 5s^1$) генерує структурні дефекти акцепторної природи (у Rh менше s -електронів). Зміна знаку $\alpha(x)$ також свідчить, що число іонізованих акцепторів перевищує число іонізованих донорів. Це можливо, коли концентрація акцепторів переважає концентрацію донорів за умови близьких значень енергій іонізації (глибин залягання енергетичних рівнів відносно країв зон), або, коли енергія іонізації донора більша, ніж акцептора, однак температура є достатньою для іонізації акцептора і недостатня для закиду електрона у зону провідності. Додатні значення $\alpha(x)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ показують, що дірки є основними носіями струму, а рівень Фермі ε_F

розташовується біля валентної зони. Поведінка рівня Фермі ε_F за температури $T = 80$ К є реакцією напівпровідника n -типу на легування акцепторами, що робить його сильно легованим та сильно компенсованим (СЛСКН) [4]. Подібною була поведінка рівня Фермі ε_F та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ і для більших концентрацій Rh, зокрема, $x = 0,01$ та $x = 0,03$.

Однак, у зразках $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, $x = 0,005$, $x = 0,01$ та $x = 0,03$ при підвищенні температури, за $T_{\text{inv.}} \geq 254$ К, $T_{\text{inv.}} \geq 295$ К та $T_{\text{inv.}} \geq 362$ К, відповідно, знак $\alpha(x)$ неочікувано ставав від'ємним, засвідчуючи, що електрони знову, як в n - ZrNiSn , основні носії струму. Тобто, за цих концентрацій $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ рівень Фермі ε_F з ростом температури дрейфує від валентної зони (низькі температури) до зони провідності (високі температури), перетинаючи середину забороненої зони ε_g (повна компенсація) за температур $T_{\text{inv.}} \approx 254$ К, $T_{\text{inv.}} \approx 295$ К та $T_{\text{inv.}} \approx 362$ К, відповідно. І це при тому, що концентрація акцепторів набагато перевищує концентрацію донорів ε_D^1 у моделі неупорядкованої структури сполуки ZrNiSn [2].

Така поведінка рівня Фермі ε_F $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ однозначно засвідчує, що у кристалі одночасно з акцепторами ε_A генеруються структурні дефекти донорної природи ε_D^2 за невідомим досі механізмом з більшою, ніж у акцепторів, енергією іонізації, а зміна температури впливає на електронну структуру напівпровідника. Однак, проведених в [1] досліджень виявилось недостатньо для розуміння механізму появи донорів ε_D^2 у $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, що важливо при оптимізації характеристик термоелектричного матеріалу шляхом відповідного легування. Тому при аналізі кінетичних властивостей сполуки ZrNiSn та твердих розчинів на її основі необхідно, поряд з механізмом «априорного легування» [2], дослідити інші механізми появи дефектів, які змінюють електронну структуру напівпровідника. Запропонована робота присвячена розв'язанню даної проблеми.

I. Методики дослідження

Зразки синтезовано шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів в електродуговій печі в інертній атмосфері з наступним гомогенізуючим відпалюванням впродовж 720 год. За температури 1073 К. Методом рентгеноструктурного аналізу (метод порошку) отримано масиви даних (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $\text{CuK}\alpha_1$), а за допомогою програми Fullprof [5] розраховано структурні характеристики. Хімічний та фазовий склади зразків контролювали мікросондовим аналізатором (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Розрахунки електронної структури $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ поводити методами Корінгі-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [6]. Термодинамічні розрахунки проведено у наближенні гармонійних коливань (LMTO) у рамках теорії функціонала густини DFT. Використовували значення постійної

решітки у k -просторі розміром $10 \times 10 \times 10$ та тип параметризації обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [7]. Ширина енергетичного вікна становила 22 еВ, а точність розрахунку положення рівня Фермі $\varepsilon_F \pm 8$ меВ.

II. Особливості кристалічної структури $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$

Мікросондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ встановив їхню відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми зразків індексуються у структурному типі MgAgAs [3] і не містять слідів інших фаз. Заміщення атомів Ni ($r_{\text{Ni}} = 0,124$ нм) на більші Rh ($r_{\text{Rh}} = 0,136$ нм) очікувано приводить до росту значень періоду елементарної комірки $a(x)$. Моделювання зміни значень $a(x)$ $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ у випадку зайняття атомами Rh кристалографічної позиції 4c атомів Ni показало збільшення значень $a(x)$ (рис. 1, крива 2). Однак в експерименті на залежності $a(x)$ має місце максимум (рис. 1, крива 1), який є характерною особливістю твердих розчинів на основі ZrNiSn і одним з аргументів неупорядкованої моделі структури [2]. Зупинимося на цьому детальніше.

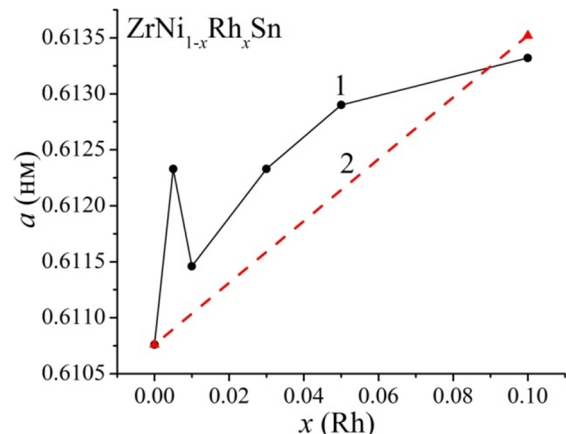


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$: 1 – експеримент, 2 – розрахунок.

Уточнення структури $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ показало, що за вмісту Rh $x \geq 0,01$ структура упорядкована, тобто зайнятість позиції Zr становить 100 %, а дефекти донорної природи «заліковуються» шляхом витіснення невеликих атомів Ni з позиції 4a більшими атомами Zr ($r_{\text{Zr}} = 0,160$ нм). Одночасно відбувається заміщення у позиції 4c атомів Ni більшими атомами Rh. Оскільки різниця атомних радіусів Zr та Ni ($r_{\text{Zr}} - r_{\text{Ni}} = 0,036$ нм є більшою за таку для Rh та Ni ($r_{\text{Rh}} - r_{\text{Ni}} = 0,011$ нм, то амплітуда зміни значень $a(x)$ на ділянках $0 \leq x \leq 0,01$ та $0,01 < x \leq 0,10$ є різною. У першому випадку ці зміни більші через витіснення атомів Ni з позиції 4a атомами Zr (ріст залежності $a(x)$). Після витіснення Ni з позиції Zr (упорядкування структури) ріст значень $a(x)$ на ділянці $0,01 \leq x \leq 0,10$ (рис. 1) виникає внаслідок

зайняття позиції Ni (4c) атомами Rh.

При такому механізмі реалізації твердого розчину заміщення $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ структурні зміни ведуть до змін електронної структури, перерозподіляючи густину електронних станів через наступні процеси:

- ліквідація структурних дефектів донорної природи при витісненні $\sim 1\%$ (z) атомів Ni з позиції Zr (4a);

- генерування структурних дефектів акцепторної природи при заміщенні атомів Ni (4c) на Rh.

Наведені зміни у кристалічній та електронній структурах $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ передбачають одночасне зростання концентрації структурних дефектів акцепторної природи та зменшення дефектів донорної природи, які за концентрації Rh $x \geq 0.01$ мають зникнути, а основними носіями струму за усіх температур мають стати дірки. Однак експериментальні дослідження кінетичних характеристик зразків $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0.01$ та $x = 0.03$ [1] виявили присутність у них значного числа донорів невідомого походження. Тому описані вище зміни кристалічної структури твердого розчину $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ не можна вважати повними та вичерпними.

У роботі [8] досліджено особливість кристалічної структури сполуки $ZrNiSn$, яка перерозподіляє густину електронних станів. Так, аналіз діаграми фазових рівноваг системи Zr-Ni-Sn показав, що поруч зі сполукою $ZrNiSn$ існує $ZrNi_2Sn$ (стр. тип $MnCu_2Al$, пр. група $Fm\bar{3}m$ [3]). Кристалічні структури цих сполук не лише відносяться до кубічної сингонії, а є спорідненими: $ZrNi_2Sn$ – фаза Гейслера, а $ZrNiSn$ – фаза напів-Гейслера (half-Heusler). Головна відмінність між фазами полягає у тому, що фаза Гейслера є центросиметричною, а фаза напів-Гейслера – нецентросиметричною. Відсутність центра симетрії у фазі напів-Гейслера породжує сильні тетраедричні зв'язки, що забезпечує напівпровідникові властивості сполуки. Особливістю кристалічної структури $ZrNiSn$, як і багатьох напівпровідників, структури яких відносяться до кубічної сингонії [3], є наявність тетраедричних пустот, які складають $\sim 24\%$ від загального об'єму елементарної комірки (рис. 2).

Під терміном «спорідненість» кристалографи розуміють наступне. Якщо гіпотетично припустити,

що у тетраедричних пустотах $ZrNiSn$ можуть розташовуватися атоми найменшого розміру Ni і розглядати пустоту як вакансію (Vac) кристалографічної позиції 4d, то зайняття атомом Ni позиції 4d (заповнення вакансії) приведе до зміни симетрії кристалу і реалізації за певних концентрацій Ni сполуки $ZrNi_2Sn$. Важливо зауважити, що через різну симетрію сполук $ZrNiSn$ і $ZrNi_2Sn$ між ними не існує неперервного твердого розчину [2, 3].

Автори [8] виявили ефект акумулювання атомів Ni у цих пустотах $ZrNiSn$, у тому числі і надлишкових атомів Ni_{1+y} (надалі $[Ni_y]$) без зміни симетрії структури до концентрацій $y \leq 0.30$, які породжують структурні дефекти донорної природи, а формула сполуки трансформується у $ZrNi[Ni_y]Sn$ (Рис. 2б). Виявилося також, що ширина забороненої зони ϵ_g $ZrNi[Ni_y]Sn$ залежить від концентрації атомів $[Ni_y]$ у таких пустотах. Зроблено висновок, що у напівпровідниках кубічної симетрії з ковалентними зв'язками та тетраедричними пустотами, останні відіграють роль вакансій як для власних атомів, так і домішкових, генеруючи при цьому структурні дефекти, які визначають їхні властивості. Вивчення термодинамічних процесів у системі Zr-Ni-Sn [9] підтвердили результати [8] стосовно акумулювання атомів $[Ni_y]$ у тетраедричних пустотах сполуки $ZrNiSn$.

Отже, у твердому розчині $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, поряд із наведеними вище двома механізмами зміни структурних дефектів, зокрема, ліквідації донорів ϵ_D^1 при витісненні $\sim 1\%$ ($z = 0.01$) атомів Ni з позиції Zr (4a) та генеруванні акцепторів ϵ_A при заміщенні атомів Ni (4c) на Rh, необхідно враховувати механізм генерування донорів ϵ_D^2 при зайнятті атомами вакансій. Ними можуть бути як невеликі атоми Ni, так і атоми Rh. Можемо припустити, що у $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ частина атомів Ni та Rh у різних співвідношеннях займають як позицію Ni (4c), так і вакансії, генеруючи структурні дефекти акцепторної та донорної природи, відповідно.

У даному контексті необхідно зазначити, що точність рентгенівських методів дослідження кристалічної структури $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ не дозволяє встановити, чи акумулюються атоми Ni і/або Rh у тетраедричних пустотах, генеруючи структурні дефекти донорної природи. Для практичного вирішення цієї проблеми необхідно залучити більш

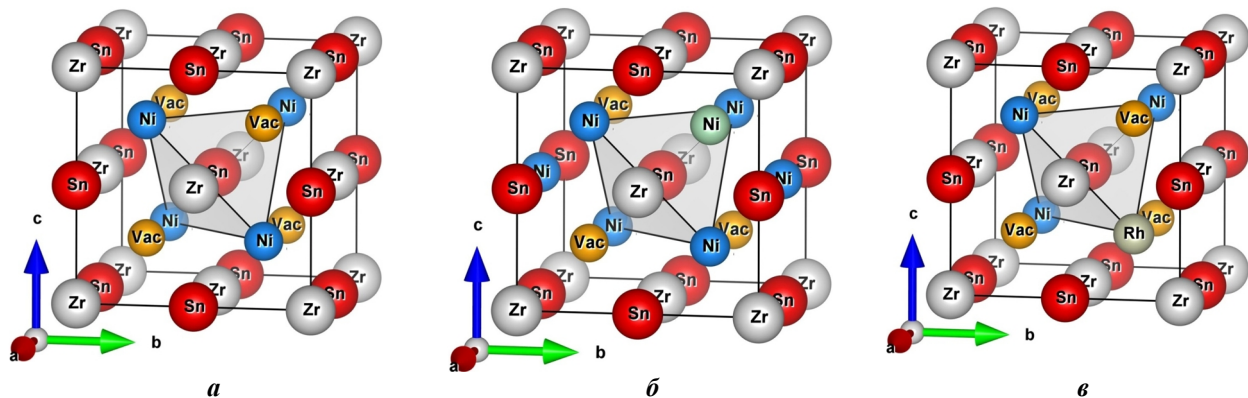


Рис. 2. Моделі кристалічних структур $ZrNiSn$ (а), $ZrNi[Ni_y]Sn$ (б) та $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ (в).

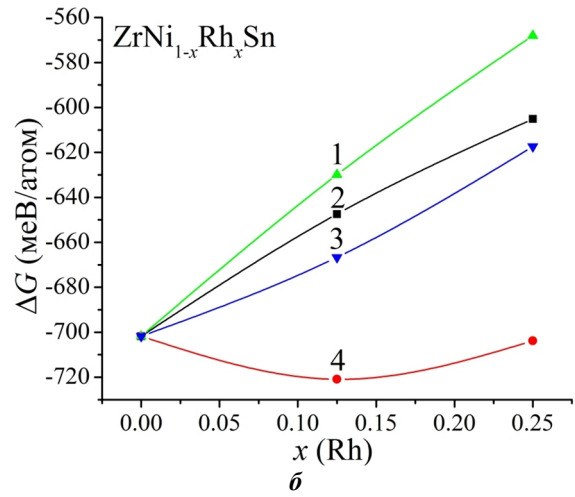
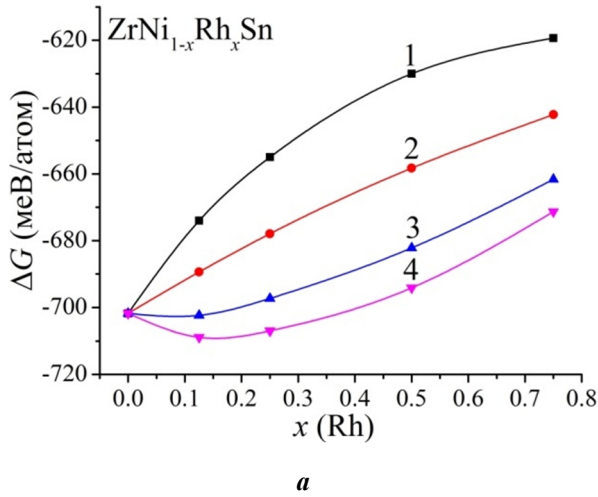


Рис. 3. Зміна значень термодинамічного потенціалу $\Delta G(x)$ $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ для випадків: **a** – заміщення атомів Ni на Rh (Ni/Rh) у позиції 4c за різних температур: **1** – $T = 0$ K, **2** – $T = 473$ K, **3** – $T = 873$ K, **4** – $T = 1273$ K; **б** – **1** – Ni/Rh в 4c та атоми Rh в 4d за $T = 0$ K; **2** – Ni/Rh в 4c та атоми Ni в 4d за $T = 0$ K; **3** – Ni/Rh в 4c та атоми Rh в 4d за $T = 1273$ K; **4** – Ni/Rh в 4c та атоми Ni в 4d за $T = 1273$ K.

чутливі методи, зокрема, дослідити термодинамічні та енергетичні характеристики $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ на відповідність результатам експериментальних вимірювань [1].

III. Дослідження термодинамічних характеристик $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$

Проводячи термодинамічні розрахунки, ми керувалися наступними міркуваннями. Реалізація напівпровідникового твердого розчину заміщення («ідеальна» модель) $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ передбачає заміщення у кристалографічній позиції 4c атомів Ni на Rh, генеруючи структурні дефекти акцепторної природи. При цьому жодний атом не займає тетраедричних пустот (Vac). Для цієї моделі спостерігається зменшення значень ентальпії утворення, що вказує на відсутність розчинності за температури $T = 0$ K (рис. 3, a). Однак, з ростом температури внесок конфігураційної ентропії, у рівнянні якої загальна кількість атомів у комірки залишається сталою, стає більш суттєвим і на кривій залежності $\Delta G(x)$ виникає мінімум, який зсувається у бік більших концентрацій Rh. Таким чином, у даній моделі ентропійна складова термодинамічного потенціалу є визначальною в утворенні напівпровідникового твердого розчину $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$.

Оскільки особливістю кристалічної структури ZrNiSn є наявність тетраедричних пустот (Vac) (рис. 2), то можливий варіант розташування атомів, який передбачає заміщення атомів Ni на Rh у позиції 4c, при цьому атоми Ni ($[\text{Ni}_y]$) частково займають тетраедричні пустоти, а формула сполуки буде мати вигляд: $\text{Zr}(\text{Ni}_{1-x}\text{Rh}_x)[\text{Ni}_y]\text{Sn}$. У даній моделі, враховуючи результати досліджень [8, 9], розглянуто випадки, коли атоми Ni, з одного боку, витісняються з позиції 4c атомами Rh, генеруючи структурні дефекти акцепторної природи ε_A , а з іншого – частково займають вакансії, генеруючи структурні дефекти донорної природи ε_D^2 .

Заміщення атомів Ni на Rh у позиції 4c за наявності атомів Ni в тетраедричних пустотах підвищує ентальпію утворення сплавів, однак, через збільшення кількості атомів у комірки, максимум конфігураційної ентропії зміщується у бік менших концентрацій Rh. Це призводить до суттєвого зменшення термодинамічного потенціалу за температури 1273 K у порівнянні із впорядкованим твердим розчином. Отже, наявність атомів Ni у тетраедричних пустотах (Vac) робить процес заміщення Ni на Rh енергетично вигідним за високих температур (мінімум на залежності $\Delta G(x)$, рис. 3, б, крива 4).

Ще одним варіантом просторового розташування атомів при уведенні у сполуку ZrNiSn атомів Rh є модель $\text{ZrNi}[\text{Rh}_x]\text{Sn}$, в якій атоми Ni повністю заповнюють кристалографічну позицію 4c та частково займають кристалографічну позицію 4d (тетраедричні пустоти), а атоми Rh витісняють атоми Ni з цих пустот (Vac), генеруючи структурні дефекти донорної природи. З результатів розрахунку випливає (рис. 3, б, криві 2, 3), що заміщення атомів Ni на Rh у вакансіях є енергетично не вигідним навіть за високих температур.

Таким чином, з результатів термодинамічних розрахунків однозначно випливає, що при реалізації твердого розчину $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ енергетично доцільним є зайняття атомами Rh кристалографічної позиції 4c шляхом заміщення атомів Ni (розчин заміщення), що генерує структурні дефекти акцепторної природи та одночасне генерування донорів шляхом акумулювання частини атомів Ni у тетраедричних пустотах (Vac) структури (розчин включення).

IV. Дослідження електронної структури $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ε_F , ширини забороненої зони ε_g та кінетичних

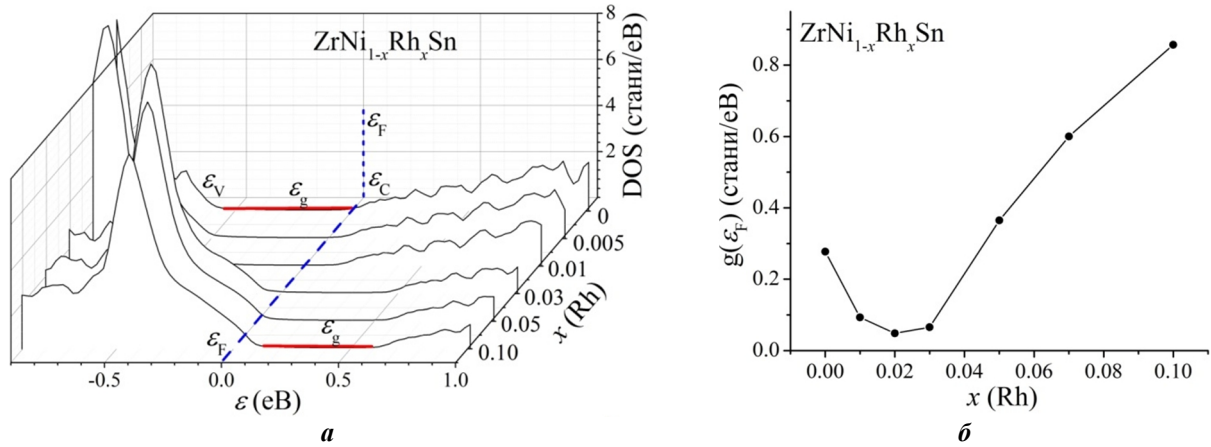


Рис. 4. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS (а) та густини електронних станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ (б) для випадку «ідеальної» моделі $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$: тетраедричні пустоти (Vac) не зайняті.

характеристик $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ розраховано розподіл густини електронних станів (DOS). Розрахунки проведено для кількох варіантів моделі просторового розташування атомів у твердому розчині $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ (рис. 4).

а). «Ідеальна» модель (рис. 4, а) напівпровідникового твердого розчину $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, в якій структура сполуки упорядкована та відбувається заміщення у кристалографічній позиції 4с атомів Ni на Rh, що генерує структурні дефекти акцепторної природи і жодний атом не займає тетраедричні пустоти (Vac).

Як видно з рис. 4, а, за найменших концентрацій Rh рівень Фермі ϵ_F $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ дрейфує від зони провідності ϵ_C , на відстані $\sim 97,6$ меВ від якої він був у n - $ZrNiSn$ [1], до середини забороненої зони ϵ_g і далі до валентної зони ϵ_V , яку перетне за $x \approx 0,05$: відбудеться перехід провідності діелектрик-метал (перехід Андерсона [10]). При перетині рівнем Фермі ϵ_F середини забороненої зони ($x \approx 0,02$) і подальшому русі до валентної зони ϵ_V , зміниться тип провідності і дірки стануть основними носіями струму. Окрім дрейфу рівня Фермі ϵ_F , викликаного зміною компенсації напівпровідника, зменшується ширина забороненої зони ϵ_g $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$.

Для даної моделі $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ за малих концентрацій Rh має місце зменшення густини

електронних станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$, а мінімум на залежності $g(\epsilon_F)$ (рис. 4, б) припадає на перетин рівнем Фермі ϵ_F середини забороненої зони ϵ_g . За більших концентрацій Rh, коли рівень Фермі ϵ_F підходить до стелі валентної зони ϵ_V напівпровідника, значення густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ збільшуються. Ця модель не може бути прийнята за основу, оскільки результати кінетичних досліджень $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ [1] виявили участь в електропровідності електронів (від'ємні значення $\alpha(x)$) за концентрацій акцепторів $x > 0,01$, яка перевищує концентрацію донорів ϵ_D^1 у моделі неупорядкованої структури $ZrNiSn$ [2].

б). Участь в електропровідності $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ електронів за концентрацій акцепторів $x > 0,01$ змушує більш детально розглянути механізм генерування структурних дефектів донорної природи при зайнятті атомами Ni тетраедричних пустот ($[Ni_y]$). На рис. 5а показано результати уточнених розрахунків розподілу густини електронних станів DOS $ZrNi[Ni_y]Sn$. У роботі [8] при розрахунках DOS ширина енергетичного вікна становила 16 еВ, що недостатньо для отримання вичерпної картини електронної структури, тому проведено розрахунки для випадку ширини енергетичного вікна у 22 еВ.

Можемо бачити, що за найменшої концентрації атомів Ni у кристалографічній позиції 4d

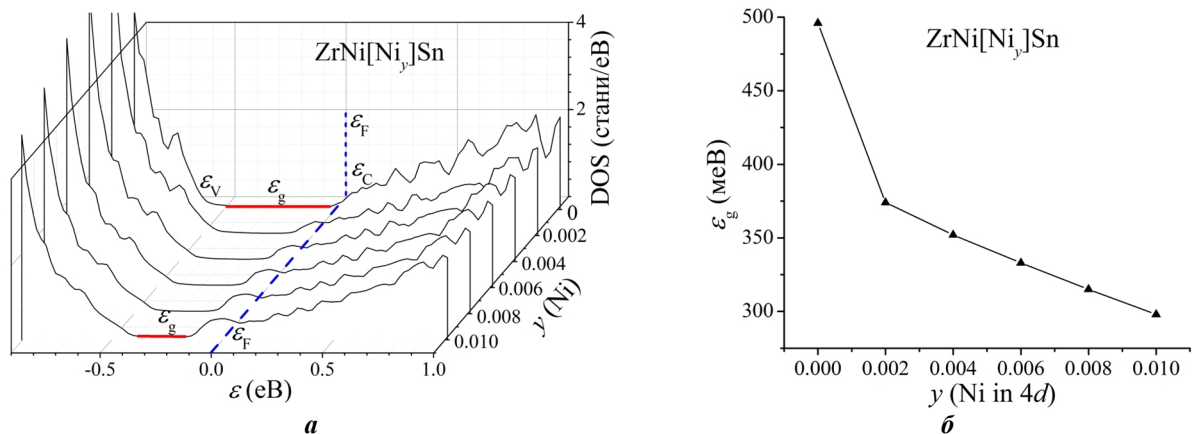


Рис. 5. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS (а) та ширини забороненої зони ϵ_g (б) $ZrNi[Ni_y]Sn$.

ZrNi[Ni_{0.002}]Sn рівень Фермі ε_F наблизився до зони провідності ε_C та фіксується на донорній зоні ε_D^2 , утвореній генерованими структурними дефектами донорного типу при зайнятті атомами Ni тетраедричних пустот. За більших концентрацій [Ni_y] рівень Фермі ε_F перетне дно зони провідності ε_C і відбудеться перехід провідності діелектрик-метал (перехід Андерсона [10]). Одночасно зі зміною ступеню компенсації ZrNi[Ni_y]Sn стрімко зменшується ширина забороненої зони ε_g (рис. 5, б). Зазначимо, що під терміном «ширина забороненої зони» ε_g ми розуміємо енергетичну щільну між вершинами зон неперервних енергій, а не енергетичний бар'єр між краями рухливості [10] цих зон (між «хвостами» зон [4]).

Таким чином, зайняття атомами Ni тетраедричних пустот ([Ni_y]) сполуки ZrNiSn є ефективним механізмом генерування структурних дефектів донорної природи ε_D^2 і суттєво впливає на значення ширини забороненої зони ε_g та ступінь компенсації. Зазначимо, що в експериментальних дослідженнях ступінь компенсації визначається як співвідношення іонізованих акцепторів та донорів, а процес іонізації (закид носія у зону неперервних енергій) залежить від температури. У випадку розрахунків, *a priori* приймають, що акцептори і донори іонізовані, тому ступінь компенсації визначається як співвідношення акцепторів та донорів.

в). У третій моделі досліджено вплив на положення рівня Фермі ε_F та ширину забороненої зони ε_g заміщення атомів Ni на Rh у позиції 4c за наявності у тетраедричних пустотах (Vac) різних концентрацій атомів Ni: ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.002}]Sn (рис. 6, а) та ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.004}]Sn (рис. 6, б).

Як видно з рис. 6, а, за відсутності домішкових атомів Rh ($x = 0$) рівень Фермі ε_F розташовується під дном зони провідності удонорній зоні ε_D^2 , утвореній при зайнятті атомами [Ni_{0.002}] вакансій. Додавання у напівпровідник ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.002}]Sn найменшої в експерименті концентрації домішкових атомів Rh ($x = 0,005$) генерує структурні дефекти акцепторної природи та відповідну їм домішкову акцепторну зону ε_A , що не приводить до суттєвого руху рівня Фермі ε_F від краю зони провідності ε_C . Провідність ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.002}]Sn, $x = 0,005$, за умови іонізації донорів та акцепторів будуть визначати вільні

електрони, що зумовить від'ємний знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$. Подібною є поведінка рівня Фермі ε_F ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.002}]Sn і для більшої концентрацій Rh, $x = 0,01$.

Для випадку ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.002}]Sn, $x = 0,03$, рівень Фермі ε_F розташовується близько середини забороненої зони ε_g , а знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ буде чутливий до найменших змін ступеню компенсації (рис. 6, а). І лише за концентрації ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.002}]Sn, $x = 0,05$, рівень Фермі ε_F перетне середину забороненої зони ε_g і наблизиться до валентної зони ε_V . Відбудеться інверсія типу провідності і основними носіями електричного струму стануть дірки, що зумовить зміну знака коефіцієнта термо-ерс з від'ємного на додатний. За більшої концентрації атомів Rh ($x = 0,10$) рівень Фермі ε_F перетне стелю валентної зони ε_V і реалізується перехід провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [10]. При цьому провідність ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.002}]Sn, $x = 0,10$, буде носити металічний характер. Описана поведінка рівня Фермі ε_F та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ є близькою до результатів експериментальних досліджень ZrNi_{1-x}Rh_xSn [1].

На рис. 6б наведено результати розподілу густини електронних станів DOS для випадку твердого розчину ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.004}]Sn, коли у тетраедричних пустотах (Vac) знаходиться більша концентрація атомів Ni: $y = 0,004$. Для цього випадку через значну концентрацію генерованих структурних дефектів донорної природи рівень Фермі ε_F за відсутності домішкових атомів Rh ($x = 0$) розташовується на утвореній донорній зоні ε_D^2 , яка зливається к дном зон провідності ε_C , відіграючи роль краю рухливості [10] чи «хвоста» зони [4]. Додавання у ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.004}]Sn домішкових атомів Rh ($x = 0,005 - 0,03$) збільшить ступінь компенсації напівпровідника та зумовить вихід рівня Фермі ε_F з донорної зони ε_D^2 та рух у напрямі середини забороненої ε_g . Інверсія типу провідності ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.004}]Sn відбудеться за концентрації $x \geq 0,05$, коли основними носіями струму стануть дірки, що також зумовить зміну знака коефіцієнта термо-ерс.

Поведінка рівня Фермі ε_F у моделі ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.004}]Sn відрізняється від результатів експериментальних досліджень [1] особливо за

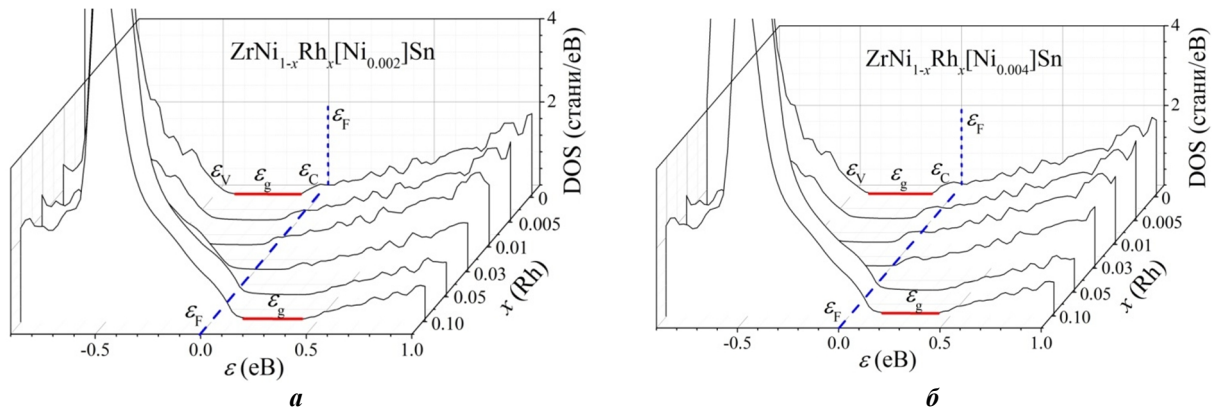


Рис. 6. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.002}]Sn (а) та ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.004}]Sn (б).

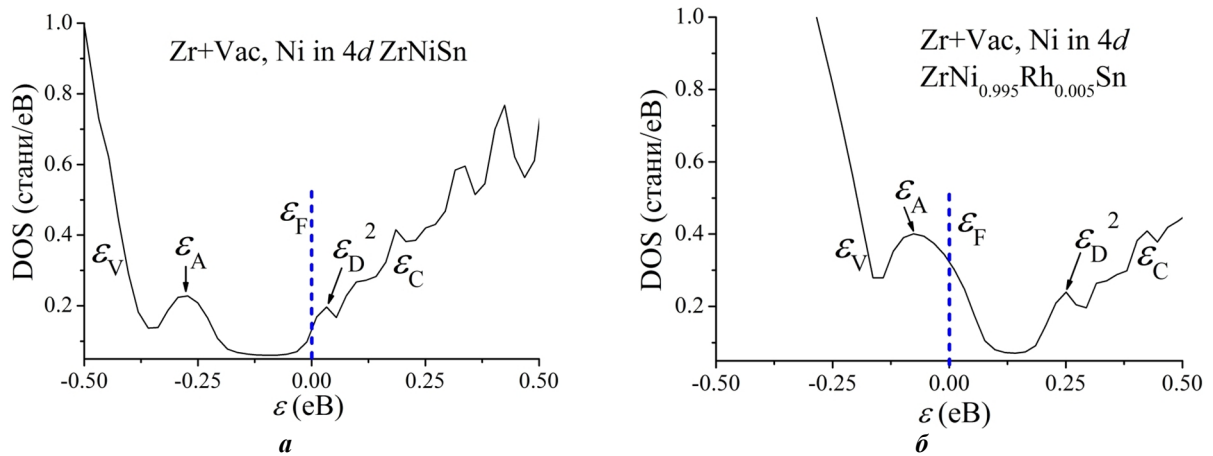


Рис. 7. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS ZrNiSn (а) та ZrNi_{1-x}Rh_xSn (б) за наявності вакансії у позиції 4а атомів Zr ($\lambda = 0,0016$) і атомів Ni у позиції 4d ($\gamma = 0,0018$).

концентрацій домішкових атомів Rh, $x = 0,005 - 0,01$.

з). Розглянемо ще одну модель просторового розташування атомів (або їхньої відсутності) у ZrNiSn та ZrNi_{1-x}Rh_xSn, яка демонструє механізми генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які визначають положення рівня Фермі ϵ_F та ширину забороненої зони ϵ_g напівпровідника.

Механізм «априорного легування» ZrNiSn донорами передбачає наявність вакансій у кристалографічній позиції 4а атомів Zr, які зайняті атомами Ni, що робить структуру неупорядкованою та генерує структурні дефекти донорної природи ϵ_D^1 . Зазначимо, що автори [9] виявили менший вміст атомів Zr у ZrNiSn, що може свідчити про наявність вакансій у кристалографічній позиції 4а атомів Zr.

Ми задалися питанням, як буде змінюватися розподіл густини електронних станів та положення рівня Фермі ϵ_F у ZrNiSn та ZrNi_{1-x}Rh_xSn у випадку, якщо вакансії позиції 4а атомів Zr не зайняті атомами Ni, а певне число атомів Ni займає кристалографічну позицію 4d (тетраедричні пустоти)?

На рис. 7 наведено результати розрахунку DOS ZrNiSn та ZrNi_{1-x}Rh_xSn за наявності вакансії у позиції 4а атомів Zr та зайняття атомами Ni позиції 4d. В обох випадках концентрація вакансій λ у позиції 4а становила $\lambda = 0,0016$, а концентрація атомів Ni у позиції 4d становила $\gamma = 0,0018$. Можемо бачити, що у випадку ZrNiSn вакансії у позиції 4а генерують структурні дефекти акцепторної природи, а в забороненій зоні біля стелі валентної зони ϵ_V (рис. 7, а) сформована потужна акцепторна зона ϵ_A . У той же час атоми Ni у позиції 4d генерують структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні біля дна зони провідності ϵ_C утворилася донорна зона ϵ_D^2 . Оскільки концентрація структурних дефектів донорної природи ($\gamma = 0,0018$) переважає концентрацію дефектів акцепторної природи ($\lambda = 0,0016$), рівень Фермі ϵ_F розташується у донорній зоні ϵ_D^2 .

У випадку напівпровідникового твердого розчину ZrNi_{1-x}Rh_xSn, $x = 0,005$, в якому також існують вакансії у позиції 4а ($\lambda = 0,0016$), а атоми Ni також займають тетраедричні пустоти ($\gamma = 0,0018$), рівень Фермі ϵ_F покинув донорну зону ϵ_D^2 і

розташувався на краю акцепторної зони ϵ_A (рис. 7, б). Донорна зона ϵ_D^2 ZrNi_{1-x}Rh_xSn, $x=0,005$, є такою ж, як у випадку ZrNiSn. У той же час домішкова акцепторна зона ϵ_A є набагато потужнішою, що свідчить про більшу концентрацію акцепторів в ZrNi_{1-x}Rh_xSn, $x = 0,005$, у порівнянні з ZrNiSn. Така трансформація акцепторної зони ϵ_A є зрозумілою, адже в ZrNi_{1-x}Rh_xSn одночасно діє два механізми генерування акцепторів:

- заміщення атомів Ni на Rh у позиції 4с;
- наявність вакансій у позиції 4а атомів Zr.

Ми вважаємо, що дана модель носить скоріше методичний характер, демонструючи механізми впливу на положення рівня Фермі ϵ_F , густину станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$, ширину забороненої зони ϵ_g тощо. Ймовірність існування значного числа вакансій у багатокомпонентній сполуці за наявності домішкових атомів невеликого розміру є мізерною з точки зору фізики та кристалохімії.

Висновки

Результатом проведеного комплексу досліджень кристалічної та електронної структур, термодинамічних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину ZrNi_{1-x}Rh_xSn показано, що у базовій сполуці ZrNiSn одночасно існують два види структурних дефектів донорної природи, які породжують у забороненій зоні дві донорні зони з різною енергією іонізації, що визначає механізми провідності:

а) донорна зона ϵ_D^1 , утворена у результаті часткового, до $\sim 1\%$ ($z = 0,01$), зайняття атомами Ni кристалографічної позиції 4а атомів Zr (механізм «априорного легування» [2]);

б) глибока донорна зона ϵ_D^2 , утворена у результаті часткового зайняття атомами Ni тетраедричних пустот (кристалографічної позиції 4d).

Заміщення у кристалографічній позиції 4с ZrNi_{1-x}Rh_xSn атомів Ni на Rh генерує структурні дефекти акцепторної природи та породжує у забороненій зоні домішкову акцепторну зону ϵ_A , що поряд з існуванням у напівпровіднику донорних зон ϵ_D^1 та ϵ_D^2 робить його сильно легованим та сильно

компенсованим [4]. Отримані результати дозволяють зрозуміти механізми електропровідності термоелектричних матеріалів на основі n -ZrNiSn та шляхи усвідомленої оптимізації їхніх характеристик для отримання максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну.

Робота виконана у рамках грантів МОН України (№ 0118U003609) та Austrian BMWFW Ernst Mach grant (ICM-2017-06580).

Ромака Л.П. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Стадник Ю.В. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Ромака В.В. - д.т.н., к.х.н., доцент;
Рогль Петер-Франц - доктор фізики, професор;
Ромака В.А. - д.т.н., к.ф.-м.н., професор;
Горинь А.М. - к.х.н., старший науковий співробітник.

- [1] Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.А.Ромака, А.М. Горинь, В.Я. Крайовський, ФХТТ 19(1), 21 (2018).
- [2] В.В. Ромака, Л.П. Ромака, В.Я. Крайовський, Ю.В. Стадник, Станіди рідкісноземельних та перехідних металів (видавництво Львівської політехніки, Львів, 2015).
- [3] V.A. Romaka, D. Fruchart, E.K. Hlil, R.E. Gladyshevskii, D. Gignoux, V.V. Romaka, B.S. Kuzhel and R.V. Kraiovskii, Semiconductors, 44(3), 293 (2010).
- [4] B.I. Shklovskii and A.L. Efros, Electronic Properties of Doped Semiconductors (Springer, NY, 1984).
- [5] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7, 378-381, 118 (2001).
- [6] M. Schroter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy, Phys. Rev. B 52, 188 (1995).
- [7] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams, Calculated electronic properties of metals (Pergamon Press, NY, 1978).
- [8] V.A. Romaka, P. Rogl, V.V. Romaka, Yu.V. Stadnyk, E.K. Hlil, V.Ya. Kraiovskii, and A.M. Goryn, Semiconductors 47(7), 822 (2013).
- [9] P. Sauerstich, A. Grytsiv, J. Vrestal, V.V. Romaka, B. Smetana, G. Giester, E. Bauer, P. Rogl, J. Alloys and Compd., 740, 1 (2018).
- [10] Н. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах (Мир, Москва, 1982).

L.P. Romaka¹, Yu.V. Stadnyk¹, V.V. Romaka^{1,2,3}, P.-F. Rogl³,
V.A. Romaka², A.M. Horyn¹

Investigation of Structural, Thermodynamic and Energy State Characteristics of the $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ Solid Solution

¹Ivan Franko National University of Lviv, 6, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine,
e-mail: lyubov.romaka@gmail.com;

²National University "Lvivska Politechnika", 12, S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine

³Universität Wien, 42, Währinger Str., Wien, A-1090, Österreich

The peculiarities of crystal and electronic structures, thermodynamic and energy state characteristics of the $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ semiconductive solid solution were investigated. It has been shown that in the $ZrNiSn$ compound simultaneously exist two types of structural defects of the donor nature which generate two donor bands with different ionization energy in the band gap: a) the donor band ε_D^1 , formed as a result of a partial, up to ~ 1 %, occupation of $4a$ position of Zr atoms by Ni atoms (mechanism of "a priori doping") and deep donor band ε_D^2 , formed as a result of partial occupation of the tetrahedral voids by Ni atoms (Vac). The substitution in $4c$ position of the Ni atoms by Rh ones in $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ generates structural defects of acceptor nature and creates an impurity acceptor band ε_A in the band gap, which, in addition to the existence of ε_D^1 та ε_D^2 donor bands, makes semiconductor highly doped and strongly compensated. The obtained results allow to understand the mechanisms of electrical conductivity of thermoelectric materials based on n -ZrNiSn and the ways of conscious optimization of their characteristics for obtaining the maximum efficiency of conversion of thermal energy into electric.

Keywords: electrical conductivity, thermopower coefficient, Fermi level, electronic structure.