

В.В. Ромака¹, Р.С. Гладішевський¹, Л.П. Ромака¹, Е.К. Хліл², Р.В. Крайовський³,
Ю.К. Гореленко¹

Особливості інтерметалічного напівпровідника n -ZrNiSn. I. Критерій розчинності атомів рідкісноземельних металів в n -ZrNiSn

¹Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна,
E-mail:romakav@yahoo.com;

²Лабораторія Нееля Національного центру наукових досліджень, ВР 166, 38042 Гренобль, Франція;
³Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна.

Досліджені кристалічна та електронна структури інтерметалічного напівпровідника n -ZrNiSn, а також твердих розчинів заміщення $Zr_{1-x}R_xNiSn$, $R = Y, Dy, Ho, Er$ ($N_A^R \approx 9,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,005$) $\div 9,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,5$)). Показано, що кристалічна структура n -ZrNiSn є неупорядкованою. Легування n -ZrNiSn атомами рідкісноземельних металів супроводжується зайняттям ними позицій атомів Zr, упорядкуванням кристалічної структури та її трансформацією, а також генерацією дефектів акцепторної природи. Встановлені області існування твердих розчинів $Zr_{1-x}R_xNiSn$, сформульований критерій розчинності атомів рідкісноземельних металів у ZrNiSn, визначена природа "априорного легування" ZrNiSn "донорними домішками", досліджені залежності між концентрацією домішки та напрямом і швидкістю дрейфу рівня Фермі, переходом провідності діелектрик-метал.

Ключові слова: кристалічна структура, напівпровідник, акцепторна домішка.

Стаття постулила до редакції 25.04.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Інтерметалічні напівпровідники MNiSn (M-Ti, Zr, Hf), p -TiCoSb та RNiSb (R – рідкісноземельний метал) входять у коло термоелектричних матеріалів, що інтенсивно вивчаються у світових дослідницьких центрах на предмет використання у процесі перетворення теплової енергії в електричну, щоб зробити його економічно виправданим [1-3], а також як термоелектричний матеріал засобів вимірювання температури [4]. Оптимізація параметрів інтерметалічних напівпровідників здійснюється шляхом відповідного їх легування донорними і/або акцепторними домішками.

Попередні дослідження показали, що процес легування інтерметалічних напівпровідників є важко передбачуваним, залежить як від сорту легуючого компоненту, особливостей кристалічної структури нелегованого напівпровідника, так і режимів гомогенізуючого відпалу. Автори роботи [5], досліджуючи вплив тривалості відпалу ZrNiSn на структурні та електрокінетичні характеристики, припустили, що атоми Zr та Sn частково заміщають один одного, а склад сполуки має вигляд $(Zr_xSn_{1-x})Ni(Sn_xZr_{1-x})$. Однак, у рамках цієї моделі

важко пояснити низку експериментальних результатів, зокрема, природу "априорного легування" ZrNiSn "донорними домішками" [6], що проявляється від'ємними знаками коефіцієнта термо-ЕРС та постійної Холла. Дослідження кристалічної структури ZrNiSn методом комбінованого рентгенівського випромінювання [7] дозволило авторам робіт [8-11] запропонувати модель структури ZrNiSn, в якій позиції атомів Zr зайняті лише на 90,0% атомами Zr, а позиції атомів Ni – на 91,6% атомами Ni. Реалізується ситуація так званої локальної аморфізації інтерметалічного напівпровідника [12]. Як наслідок, при легуванні MNiSn атоми домішки, у залежності від їх атомного радіусу, мають можливість зайняти різні вакантні кристалографічні позиції, генеруючи дефекти акцепторної або донорної природи. У процесі заміщення, окрім генерації дефектів, також відбувається деформація кристалічної ґратки, яка руйнується при певних концентраціях домішки (межі існування твердого розчину).

Однак, модельні уявлення [8-11] про наявність у кристалі n -ZrNiSn вакантними $\sim 10\%$ позицій атомів Zr та $\sim 8\%$ позицій атомів Ni сьогодні видаються дискусійними. У запропонованій роботі ми покажемо, що "априорне легування" ZrNiSn

донорними домішками зумовлене перерозподілом атомів Zr та Ni у кристалографічній позиції Zr. Ми також сформулюємо та обґрунтуємо критерій розчинності атомів рідкісноземельних металів у структурі ZrNiSn - до межі існування твердого розчину $Zr_{1-x}R_xNiSn$ відбувається трансформація кристалічної структури, що проявляється у зміні міжатомних відстаней та розподілі електронної густини.

Врахування локальної аморфізації інтерметалічних напівпровідників, зокрема, ступеню зайнятості кристалографічних позицій тим чи іншим атомом, важливе також при розрахунках розподілу електронної густини (DOS) та зонного спектру. У цьому зв'язку зауважимо, що автори переважної кількості усіх відомих нам робіт, зокрема [13], при розрахунках електронної структури ZrNiSn припускали 100% зайняття атомами своїх позицій, властивих структурному типу MgAgAs (просторова група $F\bar{4}3m$), що часто давало принципово невірний результат, представляючи нелегований ZrNiSn як напівпровідник діркового типу провідності.

П. Ларсон із співробітниками [14] спробували отримати інформацію про кристалічну структуру ZrNiSn та TiNiSn із результатів розрахунку їх зонної структури при різних комбінаціях розташування атомів у вузлах елементарної комірки. Істинним обирався варіант розташування атомів, при якому результати розрахунків максимально корелювали з експериментальними даними. Одержані в [14] результати вказували на неупорядкованість структури ZrNiSn, наявність деформацій комірки. Ми привертаємо увагу до цієї роботи ще й тому, що її результати яскраво засвідчують взаємодоповнюючий характер класичних структурних досліджень, розрахунку електронної структури кристалу та експериментальних результатів фізичних властивостей матеріалу.

Запропонована робота в основному вирішує вищезгадані проблемні питання. У даній статті, яка є першою частиною роботи, наведені результати рентгеноструктурних досліджень та розрахунку електронної структури нелегованого інтерметалічного напівпровідника ZrNiSn, а також при легуванні атомами Y, Dy, Ho, Er. Результати електронічних досліджень будуть предметом розгляду іншої статті. Методики отримання зразків,

режими гомогенізуючого відпалу, розрахунку кристалічної та електронної структур наведені у [8].

I. Дослідження кристалічної структури $Zr_{1-x}R_xNiSn$

Однією з головних ідей даного дослідження було максимально точно встановити кристалічну структуру нелегованого напівпровідника ZrNiSn і на цій основі вивчати процеси трансформації як кристалічної, так і електронної структур напівпровідникових твердих розчинів $Zr_{1-x}R_xNiSn$. Для прецизійного уточнення періодів елементарної комірки і встановлення кристалографічних параметрів: координат атомів, теплових параметрів, зайнятості кристалографічних позицій використовувалися масиви даних, одержані як методом порошку на автоматичному дифрактометрі HZG-4a з джерелом $CuK\alpha$ – випромінювання з покровоковою реєстрацією інтенсивностей відбить, так методом монокристалу на автоматичному дифрактометрі Enraf-Nonius CAD-4 з джерелом $MoK\alpha$ – випромінювання. Всі розрахунки, пов'язані з розшифруванням та уточненням кристалічної структури методами порошку та монокристалу [7], здійснювалися з використанням пакету програм CSD [15]. Фазовий та хімічний склад зразків контролювався за допомогою скануючої електронної мікроскопії та мікрозондового аналізу (електронний скануючий мікроскоп JEOL-840A) і показав, що станід ZrNiSn містить 28,6(8)% Zr, 35,8(6)% Ni та 35,6(4)% Sn. Рентгенівські фазовий та структурний аналізи також показали, що досліджувані зразки $Zr_{1-x}R_xNiSn$ є однофазними, брегівський фактор невідповідності R_{Br} моделі кристалічної структури експериментальним результатам рентгенівських відбить від кристалографічних площин не перевищує 7%, а для випадку, наприклад, $Zr_{0,92}Y_{0,08}NiSn$, $R_{Br} = 2,2\%$.

У таблиці наведені результати уточнення кристалічної структури нелегованого напівпровідника ZrNiSn методами порошку та монокристалу (уточнювались одночасно ізотропні (метод порошку) та еквівалентні (метод монокристалу) параметри атомного зміщення та зайнятості позиції $4b$ статистичною сумішшю атомів

Таблиця

Розподіл і параметри теплового коливання атомів у структурі ZrNiSn, визначені методом порошку ($a = 0,610941(3)$ нм, $R_{Br} = 5,04\%$) та монокристалу ($a = 0,61023(3)$ нм, $R_F = 4,10\%$)

Атоми	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{iso} \cdot 10^2, \text{нм}^2$	$B_{екв} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
					полікристал	монокристал
*Zr	4b	0	0	0	0,23(2)	0,22(4)
Ni	4c	1/4	1/4	1/4	0,42(2)	0,23(6)
Sn	4a	1/2	1/2	1/2	0,27(1)	0,12(2)
Зайнятість позицій атомів					*Zr = 0,90(3)Zr + 0,10(3)Ni	*Zr = 0,91(5)Zr + 0,09(5)Ni

Zr та Ni). Результати цих досліджень показали, що найменші значення R -фактору одержані для моделі кристалічної структури $ZrNiSn$, у якій кристалографічна позиція атомів Zr частково зайнята атомами Ni. Даний висновок кореспондується з результатами мікрозондового аналізу для полікристалічних та монокристалічних зразків, знятий як з різних граней монокристалу, так і зерен полікристалічних зразків, який показав надлишок атомів Ni (до 2%) та недостачу атомів Zr (до 5%). Більш детальне уточнення кристалічної структури з фіксацією ізотропних/еквівалентних параметрів атомного зміщення та складу статистичної суміші в позиції $4b$ при різних співвідношеннях атомів Zr та Ni (з кроком 0,002), показало, мінімум на значеннях R -фактору досягається при співвідношенні $Zr/Ni \approx 0,99/0,01$. У той же час, для випадку моделі упорядкованої кристалічної структури $ZrNiSn$ з 100% зайняттям атомами своїх позицій R -фактор для методів порошку та монокристалу є дещо більшим і складає, відповідно, $R_B = 5,24\%$ та $R_F = 4,16\%$.

Окрім того, нами здійснений розрахунок моделі кристалічної структури $ZrNiSn$ для випадку можливого часткового зайняття (до 1%) кристалографічної позиції атомів Zr атомами Sn (подібно до моделі, запропонованій у роботі [5]). Однак, не дивлячись на близькість атомних радіусів Zr ($r_{Zr} = 0,1602$ нм) та Sn ($r_{Sn} = 0,1623$ нм), що робить можливим таке заміщення, результат уточнення кристалічної структури є негативним. Очевидно, атомам Sn важко «влізти» у кристалографічну позицію дещо меншого атому Zr. Слід відзначити, що саме відповідність результатів рентгеноструктурних та мікрозондових досліджень нелегованого напівпровідника $ZrNiSn$ слугували однією з підстав для вибору моделі його кристалічної структури.

Іншою підставою є узгодженість моделі кристалічної структури та результатів електрокінетичних досліджень $ZrNiSn$. Як ми

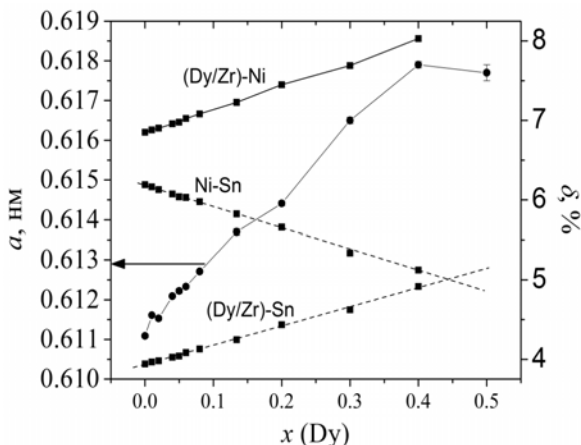


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$, відносного закорочення міжатомних відстаней $\delta(x)$ у кристалічній структурі $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$: 1 – Ni–Zr(Dy), 2 – Sn–Ni, 3 – Sn–Zr(Dy) (a) та залежність протяжності області розчинності атомів рідкісноземельних металів у n - $ZrNiSn$ від значень атомних радіусів R (b).

згадували, значення коефіцієнтів термо-ЕРС та Холла вказують на електронний тип провідності нелегованого напівпровідника. Якщо врахувати, що атоми Ni ($3d^84s^2$) та Sn ($4d^{10}5s^25p^2$) є донорами у відношенні до атомів Zr ($4d^25s^2$), то зайняття атомами Ni або Sn $\sim 1\%$ кристалографічних позицій атомів Zr супроводжується генеруванням у кристалі дефектів донорної природи, концентрація яких відповідає концентрації зайнятих атомами Ni або Sn “чужих” місць. Таким чином, з наведеного можемо стверджувати, природа “ап’юріорного легування” $ZrNiSn$ “донорними домішками” полягає у перерозподілі атомів Zr та Ni у кристалографічній позиції Zr.

Рентгеноструктурні дослідження також показали, що легування n - $ZrNiSn$ домішками $R = Y, Dy, Ho, Er$ супроводжується упорядкуванням кристалічної структури напівпровідника, “заліковуванням” структурних дефектів та 100% зайняттям правильної системи точок атомів Zr(R) та Ni. Значення періодів елементарних комірок $Zr_{1-x}R_xNiSn$ майже монотонно зростають у певному концентраційному діапазоні при збільшенні концентрації атомів більшого розміру (R). На рис. 1, для прикладу, наведені дані для $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$. При концентраціях атомів Dy, що відповідають складам $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$, $x > 0,40$, залежність $a(x)$ відхиляється від лінійної, а досліджувані зразки стають багатофазними; склад твердого розчину $Zr_{0,6}Dy_{0,4}NiSn$ фіксує межу його існування. Нами було встановлено, що у твердих розчинах $Zr_{1-x}R_xNiSn$ для всіх досліджених атомів рідкісноземельних металів ця межа є різною.

Звертаємо увагу на наявність двох лінійних ділянок на залежності $a(x)$: $0 \leq x \leq 0,01$ та $x \geq 0,01$. Така, на перший погляд, незначна особливість у поведінці $a(x)$ є характерною для всіх досліджених твердих розчинів $Zr_{1-x}R_xNiSn$ і слугує додатковим підтвердженням правильності запропонованої нами моделі кристалічної структури нелегованого $ZrNiSn$. Дійсно, якщо у вихідній структурі $ZrNiSn$ позиції атомів Zr частково зайняті атомами меншого розміру Ni, то при легуванні напівпровідника атомами рідкісноземельного металу на ділянці $0 \leq x \leq 0,01$ відбувається витіснення атомів меншого розміру ($r_{Ni} = 0,124$ нм) атомами значно більшого розміру (наприклад, Dy, $r_{Dy} = 0,177$ нм). При концентраціях домішки $x \geq 0,01$ всі атоми Ni будуть витіснені з позицій атомів Zr ($r_{Zr} = 0,160$ нм) і буде мати місце заміщення сумірних за атомними радіусами атомів Zr на R. У такому разі, амплітуда зміни періоду елементарної комірки $Zr_{1-x}R_xNiSn$ на ділянках $0 \leq x \leq 0,01$ та $x \geq 0,01$ буде різною; у першому випадку ця зміна буде більшою, на що вказує більший кут нахилу залежності $a(x)$, а це можливе лише при частковій зайнятості позицій атомів Zr атомами меншого розміру Ni.

Розрахунки кристалічної структури показали також, що міжатомні відстані Ni–Zr(R), Sn–Ni та Sn–Zr(R) (рис. 1) є меншими, ніж сума відповідних атомних радіусів, що вказує на наявність ковалентної складової у хімічних зв’язках і пояснює напівпровідникові властивості $Zr_{1-x}R_xNiSn$. При

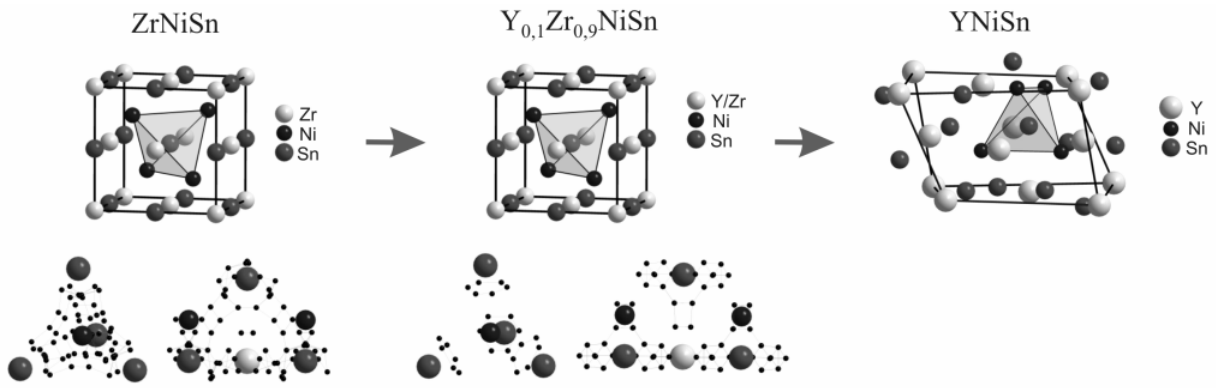


Рис. 2. Еволюція структури типу MgAgAs у твердому розчині $Zr_{1-x}Y_xNiSn$; а – еволюція елементарної комірки, б – еволюція електронної густини.

збільшенні вмісту атомів R, для прикладу Dy, у структурі $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$, значення відносного закорочення (δ) між атомами Ni–Zr(R) та Sn–Zr(R) збільшуються, а між атомами Sn–Ni – зменшуються. Іншими словами, значення міжатомних відстаней у структурі $Zr_{1-x}R_xNiSn$ між різними атомами змінюються з різними тенденціями; міжатомні відстані Sn–Ni змінюються з тенденцією, яка наближає їх до відстані між ізольованими атомами, засвідчуючи зменшення частки ковалентної складової. Це, у свою чергу, приводить до збільшення значень періоду комірки, як це показано на рис. 1. Тенденція зміни міжатомних відстаней Ni–Zr(R) та Sn–Zr(R) засвідчує посилення ковалентних зв'язків, що мало би призвести до зменшення періоду комірки $Zr_{1-x}R_xNiSn$. Однак, як слідує з рис. 1, значення періоду $a(x)$ лише зростають.

Отже, заміщення атомів Zr на R у n -ZrNiSn супроводжується деформаціями елементарної комірки: у напрямках Zr(R)–Ni та Sn–Zr(R) діє деформація стиску, а у напрямі Sn–Ni – розтягу. На рис. 1 також показано результат апроксимації (штрихова лінія) відносних закорочень до значень $x = 0,5$. Можемо прогнозувати, що заміщення атомів Zr на атоми Dy у структурі $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$ без зміни типу кристалічної ґратки буде мати місце до значень $x < 0,45$ – межі існування твердого розчину. При повній заміні атомів Zr на Dy реалізується сполука $DyNiSn$ (структурний тип $TiNiSi$, просторова група $Pnma$).

Одержані результати дозволили побудувати модель трансформації елементарної комірки $Zr_{1-x}R_xNiSn$, а на рис. 2а, для прикладу, наведені результати для $Zr_{1-x}Y_xNiSn$. Аналіз карт електронної густини сполуки $ZrNiSn$ (рис. 2б) показав декілька додаткових максимумів між атомами Ni та Sn, які вказують на часткову ковалентність зв'язку між атомами Ni та Sn. При цьому також видно, що атоми Zr додатково зв'язані з атомами Sn, хоч і значно слабше, ніж у випадку Ni–Sn. Варто зауважити, що не виявлено жодних подібних максимумів між атомами Ni–Zr. У базовій сполуці виявлено також сильне закорочення відстані Ni–Zr і пояснюється тим, що атоми Zr додатково притягуються до атомів Sn, а останні, у свою чергу, утворюють міцний тетраедричний каркас навколо атомів Ni.

При легуванні $ZrNiSn$ атомами рідкісноземельного металу на карті електронної

густини зразка $Zr_{1-x}Y_xNiSn$, $x \approx 0,1$, кількість максимумів між атомами Ni та Sn зменшується, а між Zr(Y)–Sn навпаки, зростає, що свідчить про послаблення ковалентного зв'язку між атомами Ni та Sn і посилення зв'язку Zr(Y)–Sn. Це може призвести до погіршення напівпровідникових властивостей $Zr_{1-x}R_xNiSn$ при збільшенні концентрації R. Посилення закорочення відстані Ni–Zr(R) спричинене сильнішим притягуванням атомів R до міцного тетраедричного каркасу з атомів Sn, всередині якого знаходиться міцно зв'язаний атом Ni. При певній концентрації R ($x = 0,443$), коли закорочення відстаней Zr(R)–Sn та Ni–Sn стають однаковими (рис. 1, точка перетину залежностей δ_{Ni-Sn} та $\delta_{Zr(R)-Sn}$), структура типу MgAgAs перестає існувати і переходить у більш стабільну типу $TiNiSi$.

Виявилося, що протяжність області розчинності атомів рідкісноземельних металів у кристалічній структурі n -ZrNiSn лінійно залежить від їх атомних радіусів, і може слугувати критерієм такої розчинності (рис. 3).

Таким чином, кристалічна структура n -ZrNiSn є неупорядкованою, кристалографічні позиції атомів Zr на $\sim 1\%$ зайняті атомами Ni, що пояснює донорну природу дефектів нелегованого напівпровідника. Легування n -ZrNiSn атомами рідкісноземельних

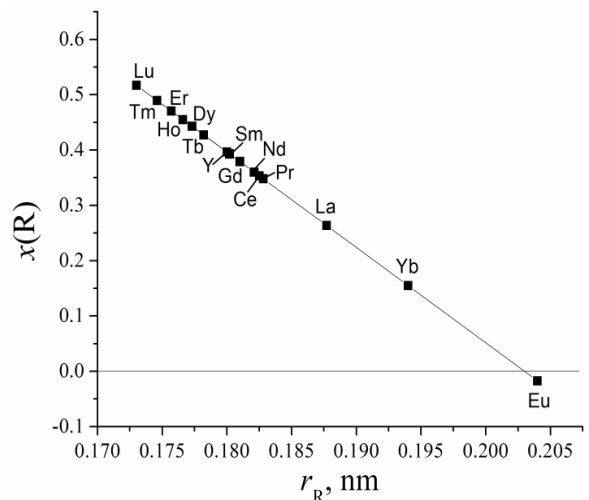


Рис. 3. Залежність протяжності області розчинності атомів рідкісноземельних металів у n -ZrNiSn від значень їх атомних радіусів.

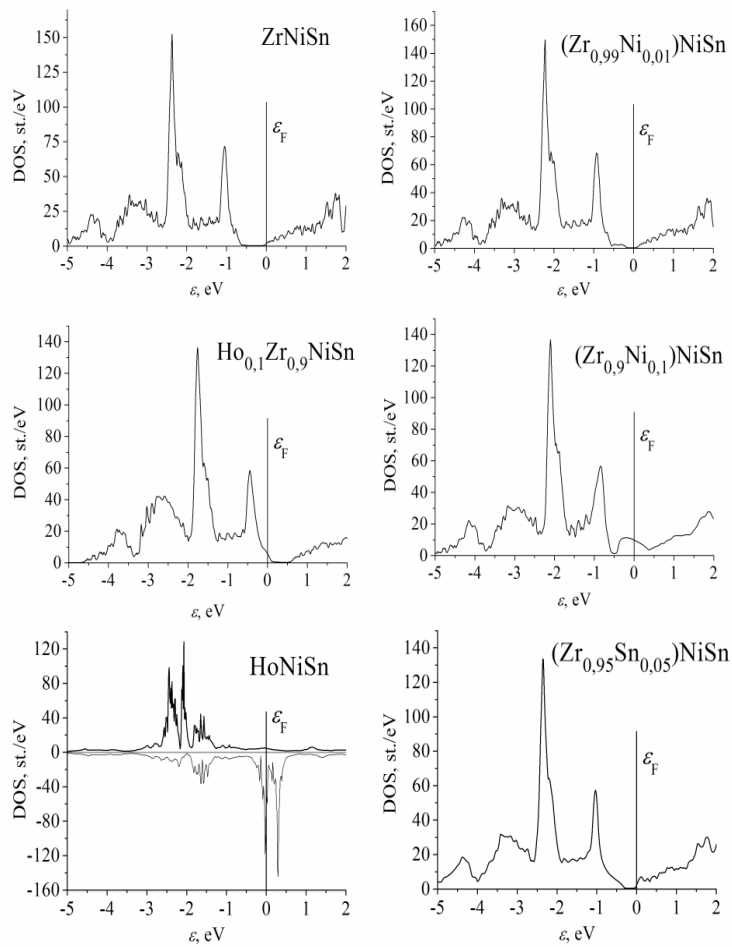


Рис. 4. Розподіл електронної густини $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$.

металів супроводжується упорядкуванням кристалічної структури, атоми R заміщають лише кристалографічні позиції атомів Zr, генеруючи дефекти акцепторної природи, що дозволяє прогнозувати концентрацію та тип домішок $Zr_{1-x}R_xNiSn$ до межі існування твердого розчину. Останнє дозволить керувати основними фізичними закономірностями функцій перетворення термоелектричних та термометричних матеріалів на основі $n-ZrNiSn$.

II. Розрахунок електронної структури $Zr_{1-x}R_xNiSn$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі (ϵ_F), значень електропровідності та коефіцієнту термо-ЕРС при легуванні інтерметалічного напівпровідника $n-ZrNiSn$ домішками рідкісноземельних металів здійснено розрахунок розподілу електронної густини (рис. 4). Для початку, опираючись на нові результати структурних досліджень $ZrNiSn$, ставилося завдання встановлення його електронної структури, щоб на цій основі вивчати процеси її трансформації при легуванні, зокрема, атомами рідкісноземельних металів. Було здійснено розрахунок розподілу електронної густини (DOS) для різних варіантів: нелегованого $ZrNiSn$, у якого всі кристалографічні

позиції зайняті у відповідності до структурного типу $MgAgAs$ (упорядкований варіант); з урахуванням результатів структурних досліджень $ZrNiSn$, які передбачають заміщення 1% позицій атомів Zr атомами Ni та гіпотетичний варіант з 10% таких заміщень; часткового зайняття (до 1%) кристалографічної позиції атомів Zr атомами Sn. Окрім того, було розраховано DOS для випадку 10% та 100% заміщення позицій атомів Zr атомами рідкісноземельного металу, а на рис. 4, як приклад, наведено результати для $Zr_{1-x}Ho_xNiSn$.

Розрахунок DOS для упорядкованого варіанту показує, що $ZrNiSn$ є вузькозонним напівпровідником, у якого рівень Фермі розташовується у забороненій зоні біля дна зони провідності; електронна густина вище рівня Фермі визначається головним чином d -станами Zr, у той час валентна зона визначається d -станами Ni, які перекриваються з d -станами Zr та p -станами Sn. Ширина забороненої зони складає $\epsilon_g \approx 650$ меВ. При врахуванні заміщення атомами Ni 1% позицій атомів Zr рівень Фермі фіксується утвореним донорним домішковим рівнем біля дна зони провідності, а ширина забороненої зазнає суттєвого зменшення і складає $\epsilon_g \approx 450$ меВ. Подібний результат, який призводить до ще більшого зменшення ширини забороненої зони до значень $\epsilon_g \approx 250$ меВ, отримується для варіанту часткового зайняття (до 1%) кристалографічної позиції атомів Zr атомами Sn.

Варіант DOS із заміщенням атомами Ni 1% позицій атомів Zr, на відміну від упорядкованого варіанту та випадку часткового зайняття (до 1%) кристалграфічної позиції атомів Zr атомами Sn, є більш достовірним, оскільки він опирається на результати розрахунків кристалічної структури ZrNiSn.

В усіх трьох випадках електрони є основними носіями ZrNiSn, а в експерименті знак коефіцієнта термо-ЕРС буде від'ємним. На температурних залежностях питомого електроопору та коефіцієнту термо-ЕРС будуть мати місце активаційні ділянки, пов'язані як з стрибковою провідністю по локалізованих станах, так і активацією електронів із рівня Фермі на рівень протікання зони провідності. Заміщення 10% атомів Zr атомами Ni призводить до виникнення домішкової зони значних розмірів, яка практично перебиває заборонену зону, перетворюючи напівпровідник у метал.

Легування n -ZrNiSn домішкою рідкісноземельного металу супроводжується дрейфом рівня Фермі у напрямку валентної зони, що призведе до зміни типу основних носіїв струму – від електронів до дірок, що в експерименті має призвести до зміни знаку коефіцієнта термо-ЕРС. Окрім того, буде мати місце зменшення значень енергії активації із рівня Фермі на край рухливості валентної зони у міру наближення рівня Фермі до стелі валентної зони. Розрахунок густини станів на рівні Фермі засвідчує, що для незначних концентрацій домішки R густина станів визначається d -електронами Zr з вкладом d -станів Ni. При збільшенні концентрації R визначальним є внесок d -електронів R. Перетин рівнів Фермі та протікання валентної зони $Zr_{1-x}R_xNiSn$ буде мати місце в районі $x \approx 0,15$ і буде супроводжуватися переходом провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона, оскільки рівень Фермі зайде у зону неперервних

енергій напівпровідника [11]. Відомо, що перехід Андерсона настає тоді, коли склад твердого розчину $Zr_{1-x}R_xNiSn$ змінюється таким чином, що $\varepsilon_V - \varepsilon_F = \Delta\varepsilon$ змінює знак:

а) у n -ZrNiSn ε_F розташовується у забороненій зоні і $\varepsilon_V - \varepsilon_F < 0$;

в) у $Zr_{1-x}R_xNiSn$ при $x \geq 0,15$ $\varepsilon_V - \varepsilon_F > 0$.

При заміщенні атомами R всіх атомів Zr сполуки RNiSn є металами, а їх електропровідність буде мати неактиваційний (металічний) характер. Отже, уведення акцепторної домішки R у кристалічну структуру n -ZrNiSn супроводжується перерозподілом електронної густини, монотонним рухом рівня Фермі від краю зони провідності до валентної зони і дрейфом по зоні неперервних енергій. Для концентрацій домішки R, при яких рівень Фермі розташовується нижче рівнів протікання зони провідності чи валентної зони, у $Zr_{1-x}R_xNiSn$ буде мати місце механізм стрибкової провідності.

Висновки

Таким чином, легування n -ZrNiSn домішкою R дозволяє прогнозовано отримувати термоелектричні та термометричні матеріали з наперед заданими властивостями, керувати їх характеристиками, що дозволить реалізовувати термоелементи з максимальними значеннями термоелектричної добротності.

Робота виконана в рамках грантів Національної академії наук України (№ 0106U000594) та Міністерства освіти і науки України (№ 0109U002069, № 0109U001151).

- [1] T.M. Tritt, M.A. Sabramanian. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View // *MRS Bulletin*, **31**(3), pp. 188-198 (2006).
- [2] Y. Kawaharada, K. Kurosaki, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka. Thermophysical properties of NiZrSn_{1-x}Sb_x half-Heusler compounds // *Journ. Alloys and Comp.*, **381**, pp. 9-11 (2004).
- [3] S. Katsuyama, R. Matsuo, M. Ito. Thermoelectric properties of half-Heusler alloys Zr_{1-x}Y_xNiSn_{1-y}Sb_y // *Journ. Alloys and Comp.*, **428**, pp. 262-267 (2006).
- [4] В.А. Ромака. Фізичні засади розроблення термометричних елементів на основі інтерметалічних напівпровідників: Автореф. дис. ... д.т.н. // НУ "Львівська політехніка", Львів, 37 с. (2008).
- [5] Ф.Г. Алиев, Р.В. Сколоздр. Кристаллические и физические свойства интерметаллических соединений с вакансионными решутками // *V Всес. конф. по кристаллохимии интерметалл. соединений* / Тез. докл., Львов, с. 10 (1989).
- [6] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G.P. Meisner. Transport Properties of pure and doped MNiSn (M = Zr, Hf) // *Phys. Rev. B.*, **59**(13), pp. 8615-8621 (1999).
- [7] V.K. Pecharsky, P.U. Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer, NY, 713 p. (2005).
- [8] В.А. Ромака, М.Г. Шаляпіна, Д. Фрушарт, Ю.В. Стадник, Ю.К. Гореленко, Л.П. Ромака, В.Ф. Чекурін. Особливості механізмів провідності інтерметалічного напівпровідника n -ZrNiSn, сильно легованого Mn. I. Розрахунок електронної структури // *Фіз. і хім. тв. тіла.*, **8**(4), с. 688-693 (2007).
- [9] В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, Д. Фрушарт, Л.П. Ромака, А.М. Горынь, Ю.К. Гореленко, Т.И. Доминюк. Особенности структурных, электрокинетических и магнитных свойств сильно легированного полупроводника n -ZrNiSn. Акцепторная примесь Fe // *Физ. и техн. полупров.*, **43**(3), с. 297-303 (2009).

- [10] В.А. Ромака, D. Fruchart, В.В. Ромака, Е.К. Hlil, Ю.В. Стадник, Ю.К. Гореленко, Л.Г. Аксельруд. Особенности структурных, электрокинетических и магнитных свойств сильно легированного полупроводника ZrNiSn. Акцепторная примесь Dy // *Физ. и техн. полупров.*, **43**(1), сс. 11-17 (2009).
- [11] V.V. Romaka E.K. Hlil, A.M. Horyn. Features of Zr for Dy substitution in *n*-ZrNiSn intermetallic semiconductor // *16th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements*. Coll. Abstr., Dresden (Germany), p. 251 (2008).
- [12] В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, Л.Г. Аксельруд, В.В. Ромака, D. Fruchart, P. Rogl, В.Н. Давыдов, Ю.К. Гореленко. Механизм локальной аморфизации сильно легированного интерметаллического полупроводника $Ti_{1-x}V_xCoSb$ // *Физ. и техн. полупров.*, **42**(7), сс. 763-776 (2008).
- [13] S. Ögut, K.M. Rabe. Band gap and stability in the ternary intermetallic compounds NiSnM (M = Ti, Zr, Hf): A first-principles study // *Phys. Rev. B.*, **51**(16), p. 10443-10452 (1995).
- [14] P. Larson, S.D. Mahanti, M.G. Kanatzidis. Structural stability of Ni-containing half-Heusler compounds // *Phys. Rev. B.*, **62**(19), p. 12754-12762 (2000).
- [15] L.G. Akselrud, Yu.N. Grin, P.Yu. Zavaliy, V.K. Pecharsky, V.S. Fundamenskii. CSD - universal program package for single crystal or powder structure data treatment // *12 Eur. Crystallogr. Meeting / Coll. Abstr.*, Vol. 3, Nauka, M. p. 155 (1989).

V.V. Romaka¹, R.E. Gladyshevskii¹, L.P. Romaka¹, E.K. Hlil²,
R.V. Krajovskii³, Yu.K. Gorelenko¹

Features of *n*-ZrNiSn Intermetallic Semiconductor. I. Criterion of Solubility of Atoms of Rare Earth Metals in *n*-ZrNiSn

¹Ivan Franko Lviv National University, 6, Kyryl and Mefodii Str., Lviv 79005, Ukraine;

²Laboratoire de Neel, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9;

³National University "Lvivska Politechnika", 12, Bandera Str., Lviv 79013, Ukraine

The crystal and electronic structures of the *n*-ZrNiSn intermetallic semiconductor, (so called *half-Heusler* phases), and the $Zr_{1-x}R_xNiSn$ substitution solid solutions, (where R is rare earth metal) were investigated. It was shown that the crystal structure of the *n*-ZrNiSn was disordered and "a priori doping" of it by donor impurities was caused by the redistribution of the Zr and Ni atoms in the Zr crystallographic positions. Doping of the *n*-ZrNiSn by rare earth metals is accompanied with the occupation of the Zr atomic positions by the R atoms, the ordering of the crystal structure and its transformation, and with the generation of the acceptor-like defects as well. The range of extension of the $Zr_{1-x}R_xNiSn$ solid solutions was defined. The criterion of the solubility of rare earth metals in the ZrNiSn was formulated. Dependences between the impurity concentration and the rate and direction of the Fermi level drift and the transition of conductivity insulator-metal were studied.

Key words: crystal structure, half-Heusler phases, intermetallic semiconductor, acceptor impurity.