

УДК 546.3-19'81'74'831'667:537.312.32:537.621

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНИХ ТА МАГНІТНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$

А. Горинь

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: a_horyn@franko.lviv.ua*

Досліджено електрокінетичні та магнітні характеристики напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ у концентраційному $x = 0 - 0,1$ та температурному $T = 80-380$ К діапазонах. Проаналізовано можливі механізми провідності напівпровідника та спрогнозовано умови використання матеріалу для виготовлення чутливих елементів термоперетворювачів.

Ключові слова: твердий розчин, питомий електроопір, диференціальна термо-е.р.с., магнітна сприйнятливність.

Інтерметалеві напівпровідники $MNiSn$ ($M - Ti, Zr, Hf$), $p-TiCoSb$ та $RNiSb$ ($R -$ рідкісноземельний метал) – це термоелектричні матеріали, які інтенсивно вивчають у дослідницьких центрах для використання у процесі перетворення теплової енергії в електричну або для температурних вимірювань як термометричний матеріал чутливих елементів термоперетворювачів [1]. Параметри напівпровідникового матеріалу оптимізують відповідним його легуванням донорними і/або акцепторними домішками.

У попередніх дослідженнях $n-ZrNiSn$ [2, 3] вдалося з'ясувати, що кристалічна структура напівпровідника є неупорядкованою – кристалографічна позиція 4a (000) атомів Zr ($4d^25s^2$) до ~ 1 ат. % зайнята атомами Ni ($3d^84s^2$), що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи і пояснює механізм “априорного легування” донорною домішкою, а напівпровідник стає сильнолегованим та сильнокомпенсованим [4].

У праці [5] виявлено, що введення у структуру $ZrNiSn$ атомів рідкісноземельного металу Tm заміщенням атомів Zr генерує у кристалі структурні дефекти акцепторної природи. У цьому разі відбувається впорядкування кристалічної структури $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ – атоми меншого розміру Ni ($r_{Ni} = 0,125$ нм) повертаються з позиції 4a (000) атомів Zr ($r_{Zr} = 0,160$ нм) у власну позицію $4c$ ($\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$).

Ми дослідили реагування інтерметалевого напівпровідника $n-ZrNiSn$ на генерування дефектів акцепторної природи заміщенням атомів Zr ($4d^25s^2$) домішковими атомами Tm ($4f^{13}5d^06s^2$), а також навели результати електрокінетичних та магнітних вимірювань сильнолегованого та компенсованого напівпровідника $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$. Праця є продовженням досліджень впливу сильного легування інтерметалевих напівпровідників структурного типу $MgAgAs$ (напів-Гейслерові сплави) на їхні структурні, енергетичні, електрокінетичні та магнітні властивості для з'ясування механізмів електропровідності у широкому температурному діапазоні.

Результати електрокінетичних досліджень напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ повністю узгоджуються з результатами структурних досліджень [5]. Наприклад, якщо додавання у n - $ZrNiSn$ мінімальної кількості атомів Tm, які, займаючи позиції атомів Zr, генерують у кристалі структурні дефекти акцепторної природи, призводить до появи вільних дірок, то такий процес повинен супроводжуватися збільшенням значень питомого електроопору $\rho(x)$. Справді, збільшення кількості дірок у напівпровіднику електронного типу провідності одночасно супроводжується зменшенням кількості вільних електронів, які власне відповідальні за зонну провідність напівпровідника, оскільки їх захоплюють акцептори. Оскільки значення електроопору обернено пропорційне до кількості вільних електронів ($\rho \approx \frac{1}{ne\mu_e}$, n – кількість вільних електронів; e – заряд електрона; μ_e – рухливість електрона), то результати експериментальних досліджень електроопору $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ (рис. 1, а) є цілком логічними й очікуваними.

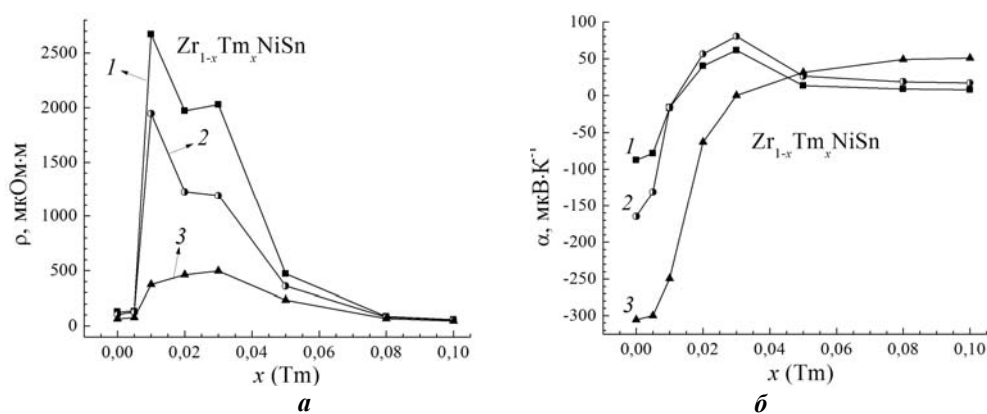


Рис. 1. Концентраційні залежності питомого електроопору $\rho(x)$ (а) та коефіцієнта термо-е.р.с. $\alpha(x)$ (б) для $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ за різних температур T , К:
1 – 80; 2 – 160; 3 – 380

На підставі вимірних температурних залежностей питомого електроопору та диференційної термо-е.р.с. [5] побудовано і проаналізовано концентраційні криві цих величин. З рис. 1, а бачимо, що, наприклад, при $T = 80$ К значення $\rho(x)$ стрімко зростає від $\rho_{x=0} = 129,1$ мкОм·м до $\rho_{x=0,01} = 2670,36$ мкОм·м. Така поведінка $\rho(x)$ зумовлена зменшенням густини станів на рівні Фермі зі збільшенням ступеня компенсації напівпровідника, що узгоджується з результатами розрахунку електронної густини, наведеними у [5].

На цій же концентраційній ділянці значення коефіцієнта термо-е.р.с. свідчать про все ще електронний тип провідності, а зменшення значень коефіцієнта термо-е.р.с. від $\alpha_{x=0} = -88,6$ мкВ·К⁻¹ до $\alpha_{x=0,01} = -16,3$ мкВ·К⁻¹ – про факт зменшення внеску вільних електронів у провідність напівпровідника $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$. Стан повної компенсації напівпровідника, коли концентрації електронів та дірок урівноважені, а рівень Фермі міститься біля середини забороненої зони і значення $\alpha(x)$ є близьким до

нуля, у випадку $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ виникає в разі концентрації $x \approx 0,015$ (див. рис. 1, б). За концентрацій акцепторної домішки Tm, які відповідають складам $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$, $x \geq 0,015$, відбувається зміна типу основних носіїв струму від електронів до дірок, що означає наближення рівня Фермі до валентної зони [5] і є результатом зростання концентрації вільних дірок. Наслідком таких процесів є стрімке зменшення значень питомого електроопору $\rho(x)$, наприклад, при $T = 80$ К від $\rho_{x=0,03} = 2027,3$ мкОм·м до $\rho_{x=0,08} = 86,9$ мкОм·м. Зазначимо, що ми не досягли стану, коли відбувся би перетин рівнів Фермі та проходження валентної зони напівпровідника, тобто реалізувався би перехід провідності діелектрик–метал [4]. Згідно з наведеними вище результатами, такий перехід може бути реалізований за концентрацій $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$, $x \geq 0,15$.

Відомо, що інтерметалевий напівпровідник n -ZrNiSn є слабким діамagnetиком, про що свідчать від'ємні значення магнітної сприйнятливості ($\chi_{x=0} = -0,057 \cdot 10^{-6}$ см³/г) [1]. Легування напівпровідника найменшими концентраціями рідкісноземельного металу Tm, який має локальний магнітний момент, робить $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ слабким парамагнетиком ($\chi_{x=0,005} = 0,446 \cdot 10^{-6}$ см³/г) (рис. 2).

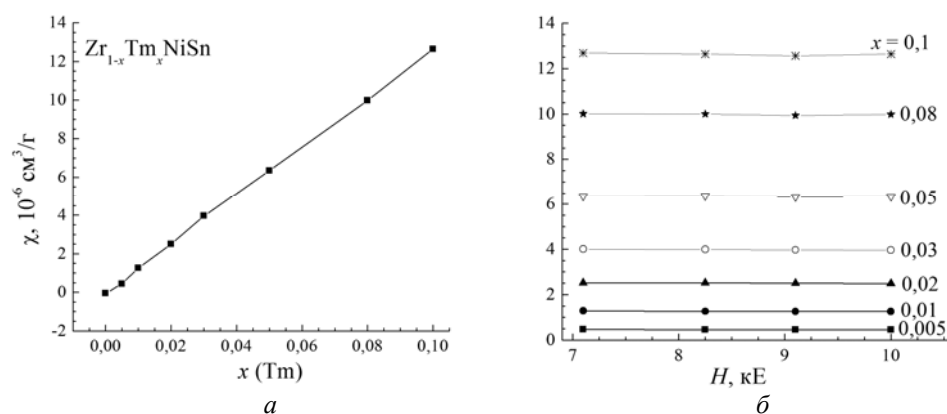


Рис. 2. Залежність магнітної сприйнятливості χ твердого розчину $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ від складу при $H = 10$ кЕ (а) та напруженості зовнішнього магнітного поля при $T_{\text{кімн}}$ (б)

У разі подальшого введення в напівпровідник n -ZrNiSn більшої кількості атомів Тулю – простежується рівномірне зростання магнітної сприйнятливості (див. рис. 2, а). З температурної залежності оберненої магнітної сприйнятливості $\chi^{-1}(T)$, яка відповідає закону Кюрі–Вейса, для складу $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0,1$, визначено ефективний магнітний момент на атом рідкісноземельного металу $\mu_{\text{ef}} = 7,58$ μ_B , який є близьким до теоретично обчисленого для йона Tm^{3+} ($\mu_{\text{теор}} = 7,57$ μ_B). Така відповідність свідчить, окрім іншого, що склад отриманих зразків у процесі їхнього виготовлення максимально точно відповідає складу шихти компонентів сплаву, що дає змогу з упевненістю говорити про відтворюваність процедури отримання напівпровідникового матеріалу.

У всіх досліджених зразках $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ у парамагнітній області виявлено незначну залежність магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля H (див. рис. 2, б).

Наприклад, для складу $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0,03$, значення магнітної сприйнятливості за кімнатної температури змінюються від $\chi_{H=7,1kE} = 4,006 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ до $\chi_{H=10kE} = 3,962 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, а для складу $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0,1$, від $\chi_{H=7,1kE} = 12,686 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ до $\chi_{H=10kE} = 12,642 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$.

Оскільки класичний парамагнітний стан речовини відображає конкуренцію між процесами магнітної взаємодії носіїв магнетизму, які прагнуть магнітно впорядкувати систему, та тепловими коливаннями, які протидіють такому впорядкуванню, то значення магнітної сприйнятливості не залежатиме від напруженості зовнішнього магнітного поля – залежність $\chi(H)$ є незмінною. Той факт, що у зразках $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ є незначна залежність магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля H , свідчить про “замороженість” магнітних моментів атомів Tm у матриці напівпровідника, що властиве спіновим стеклам (spin glass) [1]. Цей експериментальний результат є доказом того, що атоми рідкісноземельного металу хаотично розташовуються у позиціях атомів Zr, сприяючи ще більшому зростанню локальної аморфізації напівпровідника $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$.

Отже, дослідження напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ дають змогу передбачити процес легування інтерметалевого напівпровідника n -ZrNiSn, що допоможе спрогнозувати та одержати термометричний матеріал з наперед заданими властивостями. Це також дасть змогу запровадити матеріал для виготовлення чутливих елементів засобів вимірювання температури електрорезистивними та термоелектричними термометрами з однозначними залежностями і високими значеннями електроопору та коефіцієнта термо-е.р.с.

Легування n -ZrNiSn акцепторною домішкою Tm дає змогу реалізувати термоелектроди обох знаків для термоелектричної термометрії. Стосовно недоліків, то буде зміна механізмів розсіювання носіїв струму за наявності зовнішнього магнітного поля, що унеможливило його використання в середовищі з магнітними полями.

Характер зміни коефіцієнта термоелектричної потужності $Z^* = \alpha^2/\rho$ для $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ (рис. 3) нагадує такий, як у випадку легування n -ZrNiSn акцепторними домішками інших рідкісноземельних металів [1].

На жаль, великі значення питомого електроопору і недостатньо високі значення термо-е.р.с. не поліпшують Z^* порівняно з вихідною сполукою ZrNiSn. Тому це обмежує можливість практичного застосування такого матеріалу для термоелектричного генерування енергії.

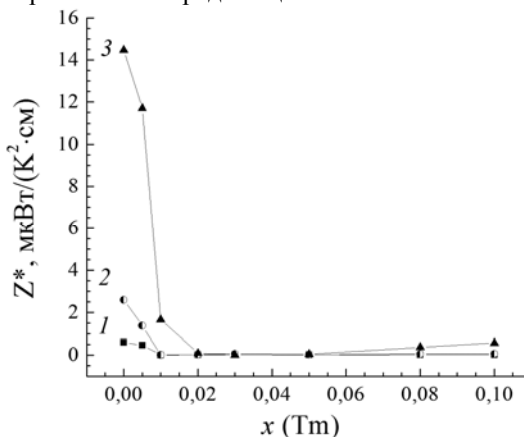


Рис. 3. Концентраційні залежності коефіцієнта термоелектричної потужності Z^* для $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ за різних температур T , К: 1 – 80; 2 – 160; 3 – 380

1. *Ромака В.А., Ромака В.В., Стадник Ю.В.* Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування. Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2011. 488 с.
2. *Romaka V.V., Rogl P., Romaka L. et al.* Peculiarities of structural disorder in Zr- and Hf-containing Heusler and half-Heusler stanides // *Intermetallics*. 2013. Vol. 35. P. 45–52.
3. *Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V. et al.* Accumulation effect of Ni atoms excess in crystal structure of *n*-ZrNiSn intermetallic semiconductor // *Semiconductors*. 2013. Vol. 47. N 7. P. 892–898.
4. *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
5. *Горинь А.М., Стадник Ю.В., Ромака В.В.* та ін. Кристалічна, електронна структура та електрокінетичні властивості твердого розчину заміщення $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ // *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. Т. 12(2). С. 359–364.

FEATURES OF ELECTROKINETIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ SOLID SOLUTION

A. Horyn

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: a_horyn@franko.lviv.ua*

Electrokinetic and magnetic properties of $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ semiconductor solid solution in the concentration $x = 0 - 0.1$ and temperature $T = 80 - 380$ K ranges were investigated. Analysis of possible conduction mechanisms of semiconductor was carried out and application of the material for the manufacture of sensible thermocouples elements was predicted. Based on temperature dependences of the resistivity and differential thermopower studies for $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ solid solution appropriate concentration dependences were plotted and analyzed. By adding small concentrations of Tm ($x = 0.01$) the rapid rising of electrical resistivity at $T = 80$ K was due to a decrease of the density of states at the Fermi level with increasing compensation degree of the semiconductor. It was consistent with the electronic structure calculations. According to the research results full compensation state for the semiconductor occurred at $x \approx 0.015$. At concentrations of Tm acceptor impurities $x \geq 0.015$ change in the type of the main charge carriers from electrons to holes took place. It corresponded to the approximation of the Fermi level to the valence band and caused by increase in the free holes concentration. The rapid decrease in the values of the resistivity $\rho(x)$ was the result of these processes. Doping semiconductor *n*-ZrNiSn, which was a weak diamagnetic, by Tm atoms leads to paramagnetism. For $Zr_{0.9}Tm_{0.1}NiSn$ sample calculated effective magnetic moment per Tm atom ($\mu_{ef.} = 7.58 \mu_B$) was close to the theoretical one for Tm^{3+} ion. Doping of *n*-ZrNiSn by Tm acceptor impurity allowed for thermoelectrodes both signs for thermoelectric thermometry. It was established that the character of the concentration dependence of power factor for $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ was similar to the case of doping *n*-ZrNiSn by other rare earth metals. Thus large resistivity values, insufficiently high thermopower values and hence smaller Z^* values in comparison with ZrNiSn limited the practical applications of this thermoelectric material.

Key words: solid solution, electrical resistivity, differential thermopower, magnetic susceptibility.

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$** **А. Горинь**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,
e-mail: a_horyn@franko.lviv.ua*

Исследовано электрокинетические и магнитные характеристики полупроводникового твердого раствора $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ в концентрационном $x = 0 - 0,1$ и температурном $T = 80 - 380$ К диапазонах. Проанализировано возможные механизмы проводимости полупроводника и спрогнозировано условия использования материала для изготовления чувствительных элементов термопреобразователей.

Ключевые слова: твердый раствор, удельное электросопротивление, дифференциальная термо-э.д.с., магнитная восприимчивость.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2013

Прийнята до друку 19.12.2013