

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

Стадник Ю.В.¹, Ромака В.А.², Ромака Л.П.¹, Горинь А.М.¹,
Пашкевич В.З.², Рокоманюк М.В.²

¹Львівський національний університет ім. І. Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів,
79005, Україна, stadnyku@gmail.com;

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

Перспективним класом напівпровідникових термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну є фази пів-Гейслера RNiSb та тверді розчини заміщення на їхній основі (R – рідкісноземельний метал).

Дослідження електрокінетичних властивостей фаз пів-Гейслера RNiSb (R – Y, Gd–Lu) показали, що вони є напівпровідниками діркового типу провідності. Рентгеноструктурні дослідження RNiSb та твердих розчинів на їхній основі встановили, що їхня кристалічна структура є дефектною: у кристалографічних позиціях 4a атомів R та 4c атомів Ni присутні вакансії – структурні дефекти акцепторної природи, які генерують у забороненій зоні ε_g відповідні акцепторні рівні (зони) [1, 2]. Це підтверджено додатними значеннями коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$.

Наявність вакансій у позиціях 4a та 4c фаз пів-Гейслера RNiSb принципово змінює механізми входження інших атомів у кристалічну структуру при утворенні твердих розчинів. Це, у свою чергу, впливає на електронну структуру та кінетичні властивості. Так, утворення напівпровідникових твердих розчинів $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$, та $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$, шляхом заміщення у кристалографічній позиції 4a атомів Er ($5d^06s^2$) або Lu ($5d^16s^2$) на атоми Zr ($4d^25s^2$) супроводжувалося аномальною поведінкою періоду елементарної комірки $a(x)$ [3, 4]. Незважаючи на те, що атомний радіус Zr ($r_{\text{Zr}}=0.160$ нм) менший, ніж радіуси атомів Er ($r_{\text{Er}}=0.176$ нм) та Lu ($r_{\text{Lu}}=0.173$ нм), рентгеноструктурні дослідження $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ встановили, що період елементарної комірки $a(x)$ за концентрації $x=0-0.02$ зростає, проходить через максимум і за $x>0.02$ спадає. Такий характер поведінки періоду $a(x)$ вказує на складніші структурні зміни, ніж елементарне заміщення атомів Er(Lu) на Zr.

Так, дослідження кінетичних та енергетичних властивостей $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ у діапазоні $x=0-0.10$ встановили, що за найменшої концентрації атомів Zr ($x=0.01$) відбувається металізація провідності, а від’ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ свідчать про перехід рівня Фермі ε_F із забороненої зони ε_g у зону провідності ε_c [3, 4]. Натомість, твердий розчин $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ є напівпровідником діркового типу провідності за всіх досліджених температур. У твердому розчині $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$, заміщення атомів Er на Sc ($3d^14s^2$), які розташовані в одній групі Періодичної системи елементів, веде до зменшення періоду елементарної комірки $a(x)$ ($r_{\text{Sc}}=0.164$ нм) [5].

У представленій роботі досліджено механізми електропровідності твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$, утвореного шляхом заміщення у позиції 4a атомів Lu на Sc. Наведені нижче результати досліджень кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$, та фази пів-Гейслера ScNiSb дозволять встановити фактори, які мають визначальний вплив на кристалічну та електронну структури. Це дозволить моделювати та отримувати термоелектричні матеріали з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ зразків $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ (рис. 1) є типовими для легованих напівпровідників, а високотемпературні активаційні ділянки на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ для усіх досліджених зразків (рис. 1а) показують, що рівень Фермі ε_F розташований у забороненій ε_g . Додатні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$ (рис. 1б) свідчать про розташування рівня Фермі ε_F біля валентної зони ε_V , а дірки є основними носіями електрики $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$.

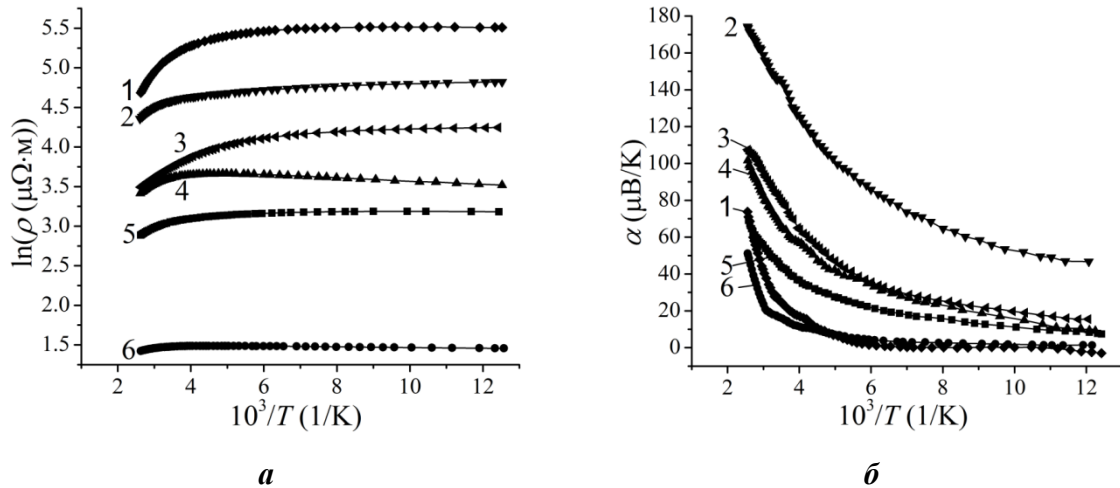


Рис. 1. Температурні залежності питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (б) $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$; 1 – $x=0.1$; 2 – $x=0.07$; 3 – $x=1$; 4 – $x=0.04$; 5 – $x=0$; 6 – $x=0.01$

На рис. 2а наведено зміну значень енергії активації носіїв струму ε_1^p з рівня Фермі ε_F на рівень протікання валентної зони (додатні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (рис. 1б)). Із характеру поведінки $\varepsilon_1^p(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ випливає, що на ділянці концентрацій $x=0-0.07$ зміна значень енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ є практично лінійною, а швидкість руху рівня Фермі ε_F від валентної зони ε_V складає $\Delta\varepsilon_F/\Delta x=4.9$ меВ/%Sc.

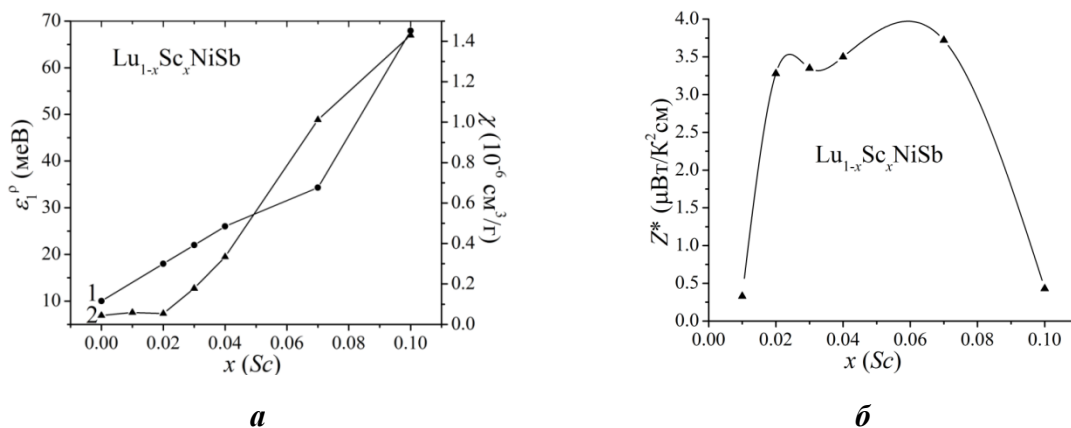


Рис. 2. Зміна значень енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ (1) і питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (2) (а) та термоелектричної потужності Z^* (б) $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$

За концентрації $x \geq 0.07$ кут нахилу залежності $\varepsilon_1^p(x)$ стає крутішим, що вказує на збільшення швидкості руху рівня Фермі ε_F від рівня протікання валентної зони ε_V до значень $\Delta\varepsilon_F/\Delta x=11.2$ меВ/%Sc. Різна швидкість руху рівня Фермі ε_F від рівня протікання

валентної зони ε_V до середини забороненої зони ε_g $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ показує різні швидкості генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Видно, що за концентрації $x \geq 0.07$ кількість донорів зростає у ~ 2 рази швидше, ніж на ділянці $x=0-0.07$. Причиною цього є різні зміни у структурі $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ у залежності від концентрації атомів Sc.

Наведені результати зміни значень питомого опору $\rho(x,T)$, коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ та рівня Фермі ε_F узгоджуються з результатами експериментальних вимірювань магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $x=0-0.10$, за кімнатної температури (рис. 2а, крива 2). Дослідження показали, що напівпровідник $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ є парамагнетиком Паулі, в якого магнітна сприйнятливості визначається виключно електронним газом і є пропорційною густині станів на рівні Фермі ε_F . Як можна бачити з рис. 2а, крива 2, залежність $\chi(x)$ має плато на ділянці концентрацій $x=0-0.02$, яке ми пов'язуємо із незначною концентрацією вільних електронів, породжених утвореною донорною зоною ε_D^1 . Зі збільшенням кількості Sc швидкість зміни магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ наростає, показуючи збільшення концентрації вільних електронів.

Проведені дослідження твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ показали, що він є перспективним термоелектричним матеріалом за концентрацій $x=0.02-0.07$ на що вказує значення коефіцієнта термоелектричної потужності Z^* (рис. 2б).

Отже, за результатами комплексного дослідження термоелектричного матеріалу $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, отриманого легуванням фази пів-Гейслера LuNiSb атомами Sc шляхом заміщення у кристалографічній позиції 4а атомів Lu, встановлено складний характер структурних змін. Показано, що у залежності від концентрації атомів Sc вони можуть займати різні кристалографічні позиції у матриці напівпровідника $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, що приводить до різних швидкостей генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Співвідношення концентрацій наявних дефектів донорної та акцепторної природи визначає у $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ положення рівня Фермі ε_F та механізми провідності. Досліджений напівпровідниковий твердий розчин $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

Література:

1. Karla I., Pierre J., Skolozdra R.V. Physical properties and giant magnetoresistance in RNiSb compounds // J. Alloys Compd. – 1998. – Vol. 265. – P. 42–48.
2. Romaka V.V., Romaka L., Horyn A., Rogl P., Stadnyk Yu., Melnychenko N., Orlovskyy M. Peculiarities of thermoelectric half-Heusler phase formation in Gd-Ni-Sb and Lu-Ni-Sb ternary systems // J. Solid State Chem. – 2016. – Vol. 239. – P.145–152.
3. Romaka V.A., Stadnyk Yu., Romaka L., Krayovskyy V., Horyn A., Klyzub P., Pashkevych V. Study of structural, electrokinetic and magnetic characteristics of the $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ Semiconductor // J. Phys. Chem. Sol. State. – 2020. – Vol. 21. – P. 689-694.
4. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Pashkevych V.Z., Romaka V.V., Horyn A.M., Demchenko P.Yu. Study of structural, thermodynamic, energy, kinetic and magnetic properties of material $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ // J. Thermoelectricity. – 2021. – № 1. – P. 32–50.
5. Romaka V.A., Stadnyk Yu., Romaka L., Krayovskyy V., Klyzub P., Pashkevych V., Horyn A., Garanyuk P. Synthesis and Electrical Transport Properties of $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ Semiconducting Solid Solution // J. Phys. Chem. Sol. State. – 2021. – Vol. 22. – P. 146-152.