

УДК 537.311.322

**ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОМЕТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$** © Крайовський Володимир<sup>1</sup>, Ромака Володимир<sup>1</sup>,  
Стадник Юрій<sup>2</sup>, Ромака Любов<sup>2</sup>, Горинь Андрій<sup>2</sup>, 2015<sup>1</sup>Національний університет “Львівська політехніка”, вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна,<sup>2</sup>Львівський національний університет ім. І. Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна

*Досліджено енергетичні, кінетичні та магнітні характеристики термометричного матеріалу  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  у діапазонах:  $T = 80 \div 400$  К,  $x = 0.01 \div 0.10$  і напруженості магнітного поля  $H \leq 10$  кГс. Показано, що характеристики  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  чутливі до зміни температури і він може бути основою для виготовлення чутливих елементів термоперетворювачів.*

**Ключові слова:** електронна структура, електроопір, коефіцієнт термо-ЕРС.

*Исследованы энергетические, кинетические и магнитные характеристики термометрического материала  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  в диапазонах:  $T = 80 \div 400$  К,  $x = 0.01 \div 0.10$  и напряженности магнитного поля  $H \leq 10$  кГс.*

*Показано, что характеристики  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  чувствительны к изменениям температуры и он может быть основой для изготовления чувствительных элементов термопреобразователей.*

**Ключевые слова:** электронная структура, электросопротивление, коэффициент термо-ЭДС.

*The electron energy state, magnetic and transport characteristics of of thermometric materials  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  were investigated in the  $T = 80 \div 400$  K temperature range and at charge carriers concentration from  $x = 0.01 \div 0.10$  and  $H \leq 10$  kGs. The material  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  is sensitive to the temperature change and could be used as the basis for the sensitive thermoelectric devices. We investigated the crystal structure, electron density of states (DOS) and the kinetic and energy characteristics of n-ZrNiSn heavily doped with the Ce impurity. Samples were synthesized at the laboratory of the Institute of Physical Chemistry, Vienna University. The  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  crystal-lattice periods were determined by X-ray analysis with the use of the Full-prof software. We employed a data array obtained by the powder method using a Guinier-Huber image plate system. The chemical and phase compositions of the samples were determined using a Ziess Supra 55VP scanning electron microscope and an EMPA energy dispersive X-ray analyzer. The electronic structure was calculated by the Korringa–Kohn–Rostoker (KKR) technique in the coherent potential approximation (CPA) and local density approximation (LDA), as well as the full-potential linearized plane wave (FP-LAPW) method within density functional theory (DFT). In the calculations, we used experimental values of the lattice constant on a k grid  $10 \times 10 \times 10$  in size and the Moruzzi–Janak–Williams exchange-correlation potential parametrization. The width of the contoured energy window was 16 eV. The number of energy values for DOS calculations was 1000.*

*To predict the behavior of the Fermi level, band gap, and electrokinetic characteristics of n-ZrNiSn doped with Ce atoms, the electron density distribution (DoS) was calculated. The calculated results pretending to be adequate to experimental studies should account for complete information on the semiconductor’s crystalline structure. To obtain more accurate results, we calculated the DoS for almost all possible cases of the mutual substitution of atoms at sites of the ZrNiSn unit cell. Shows the result most consistent with experimental data. It was found that the disordered structure  $(Zr_{1-x}Ni_x)NiSn$ ,  $x = 0.01$ , of the ZrNiSn compound is most probable. We note that the same result was obtained from structural studies of ZrNiSn. The partial (to 1 at %) substitution of Zr atoms with Ni atoms generates donor-type structural defects in the crystal, and the Fermi level is in the band gap which becomes narrower. It was also found that the minimum in the dependence of variations in the DoS at the Fermi level ( $DoSF(x)$ ) for the disordered structure  $(Zr_{1-x}Ni_x)NiSn$  of the ZrNiSn compound corresponds to the  $(Zr_{0.99}Ni_{0.01})NiSn$  composition. In this semiconductor model, the Fermi level is in the band gap which is  $\varepsilon_g \approx 282$  meV.*

*The same question arises when analyzing the behavior of the dependences  $\rho(x)$  and  $S(x)$  in  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ . For example, the  $\rho(x)$  variation in the concentration range  $0.02 \leq x \leq 0.10$  shows that the modulation amplitude of the continuous energy bands of  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  HDCSS increases. Indeed, the activation energies  $\rho(x)$  increase from  $\rho(x = 0.05) = 38.3$  meV to  $\rho(x)$*

$(x = 0.07) = 59.2 \text{ meV}$ . As we already noted, such behavior is possible only when compensating electrons appear in the *p*-type semiconductor due to the ionization of donors whose appearance was not initially assumed. In  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiSn}$  samples,  $x > 0.05$ , the decrease in  $(x)$  indicates a decrease in the modulation amplitude of the continuous energy bands, which is possible only when the degree of compensation of  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiSn}$  decreases due to a decrease or termination of the generation of donor-type structural defects. Thus, the initial assumption that *n*- $\text{ZrNiSn}$  doping with Ce atoms by substituting Zr atoms is accompanied by the generation of only donor-type structural defects in the crystal does not allow consistent explanation of the behavior of the energy characteristics of  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiSn}$  HDOS. The variations in the activation energy of hopping conduction  $(x)$  and the modulation amplitude of the continuous energy bands  $(x)$  unambiguously prove the existence of a donor source in  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Sn}$ . Further, we will identify the possible mechanism for the appearance of donors.

The series of studies on the crystalline structure, energy spectrum, and electro-kinetic parameters of the *n*- $\text{ZrNiSn}$  intermetallic semiconductor heavily doped with the Ce impurity allowed determination of the variation in the degree of compensation of the semiconductor due to the generation of both structural defects of donor nature during the substitution of Zr atoms with Ce atoms and defects of donor nature during the partial substitution of Ni sites with Sn atoms. The *n*- $\text{ZrNiSn}$  crystalline structure is disordered, and the Zr site can be occupied by Ni to ~1 at %, which generates structural defects of donor nature in the semiconductor and explains the mechanism of its “*a priori* doping with donors”.

The mechanism of the degree of compensation of the semiconductor as the result of the crystal structure transformation during doping, leading to the generation of structural defects of donor nature was established. The results of the electronic structure calculation are in agreement with experimental data and the  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiSn}$  semiconductor is a promising thermoelectric material. The results are discussed in the framework of the heavily doped and compensated semiconductor model by Shklovsky–Efros.

**Key words:** *electronic structure, resistivity, thermo-power coefficient.*

**Вступ.** У роботі [1] показано, що в разі легування інтерметалічного напівпровідника *n*- $\text{ZrNiSn}$  атомами рідкісноземельних R металів через заміщення атомів Zr у кристалі генеруються структурні дефекти акцепторної природи, що зумовлює дрейф рівня Фермі  $\varepsilon_F$  від зони провідності й приводить до зростання значень питомого опору та зменшення коефіцієнта термо-ЕРС. Річ у тому, що під час формування твердих тіл за участі R атомів їх валентні електрони йдуть на утворення хімічних зв'язків або переходять у зону провідності, а електрони частково заповненої 4*f*-оболонки залишаються локалізованими на іонному остові. Типове значення валентності рідкісноземельних металів 3+ ( $R^{3+}$ ). Це означає, що R атом покидають три валентні електрони, їхня 4*f*-оболонка заповнена частково, а генерований у  $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$  дефект має акцепторну природу. В усіх раніше досліджених напівпровідникових матеріалах  $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$  [2] валентність R атомів становила 3+. Такий вплив на електронну структуру *n*- $\text{ZrNiSn}$  призводить до зменшення ефективності перетворення теплової енергії на електричну [3].

У низки рідкісноземельних металів, зокрема, Ce та Sm, Eu, Yb, валентність, поряд із 3+, може відповідно набувати значень 4+ та 2+ (аномальна валентність) [4]. Так, у випадку  $\text{Ce}^{3+}$  4*f*-оболонка містить один

неспарений електрон ( $4f^1$ ) і є пустою ( $4f^0$ ) у випадку валентності  $\text{Ce}^{4+}$  (атом Ce покидають чотири валентних електрони). Виникла ідея використати властивість Ce змінювати валентність під час легування *n*- $\text{ZrNiSn}$ , що може привести до генерування у кристалі структурних дефектів тепер *донорної* природи і відповідати умові отримання матеріалу з високою ефективністю перетворення теплової енергії на електричну [5]. А дослідження магнітної сприйнятливості сполук з Ce дає змогу у парамагнітній області ідентифікувати ступінь забудови 4*f*-оболонки [6]. Метою роботи є вивчення механізмів провідності *n*- $\text{ZrNiSn}$ , легованого Ce, що дасть можливість прогнозувати поведінку кінетичних характеристик  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiSn}$  і дослідити умови отримання матеріалу з високою ефективністю перетворення теплової енергії на електричну.

**1. Методики дослідження.** Досліджено кристалічну структуру, розподіл густини електронних станів (DOS), магнітні, електрокінетичні та енергетичні характеристики  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiSn}$ . Зразки синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Методом рентгеноструктурного аналізу (метод порошку) отримано масиви даних (дифрактометр Guinier-Huber image plate system,  $\text{CuK}\alpha_1$ ), а за допомогою програми Fullprof [7] розраховано структурні характеристики. Хімічний та

фазовий склад зразків контролювався за допомогою мікрозондового аналізатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Розрахунки електронної структури проводили методами Корінгі–Кона–Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [8] з використанням обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi–Janak–Williams [9]. Точність розрахунку положення рівня Фермі  $\epsilon_F$  становить  $\pm 8$  меВ. Температурні та концентраційні залежності питомого опору ( $r$ ), коефіцієнта термоЕРС ( $a$ ) та магнітної сприйнятливості ( $\chi$ ) вимірювали в діапазонах:  $T = 80\div 400$  К та  $N_D^{Ce} \approx 1.9 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup> ( $x = 0.01$ )  $\div 1.9 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup> ( $x = 0.10$ ) і напруженості магнітного поля  $H \leq 10$  кЕ.

**2. Дослідження кристалічної структури  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ .** Рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що всі зразки  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ ,  $x = 0.01\div 0.10$  є однофазними. Заміщення атомів меншого розміру Zr ( $r_{Zr} = 0.1602$  нм) атомами Ce ( $r_{Ce} = 0.172$  нм) очікувано веде до збільшення значень періоду елементарної комірки  $a(x)$   $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  (рис. 1). Уточнення кристалічної структури  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  показало, що найменше значення коефіцієнта невідповідності моделі структури та масиву брегівських відбиттів отримано для моделі, в якій зайнятість позиції атомів Zr(Ce) для  $x \geq 0.01$ , становить 100 %. Нагадаємо, що структура  $n$ -ZrNiSn неупорядкована внаслідок часткового, до  $\sim 1\%$  ( $y \approx 0.01$ ), зайняття атомами Ni позиції  $4a$  атомів Zr ( $4d^25s^2$ ), що породжує дефекти донорної природи і пояснює природу електронного типу провідності, а формула сполуки має вигляд  $(Zr_{1-y}Ni_y)NiSn$  [2].

Свою чергою, *упорядкування* кристалічної структури  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  для  $x > 0.01$  свідчить, що на ділянці  $x = 0\text{--}0.02$  атоми Ni покидають позицію атомів Zr ( $4a$ ) (рис. 1): відбувається “заліковування” структурних дефектів донорної природи, що супроводжується зменшенням концентрації донорів. Одночасно у кристалі у тій самій кристалографічній позиції  $4a$  у разі заміщення Zr атомами Ce можуть генеруватися або структурні дефекти акцепторної природи, коли валентний стан Ce становить 3+, або донорної, коли валентний стан Ce становить 4+. Окрім того, *упорядкування* структури  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  робить її стійкою до температурних та часових змін, створюючи передумови для отримання матеріалу зі стабільними характеристиками.

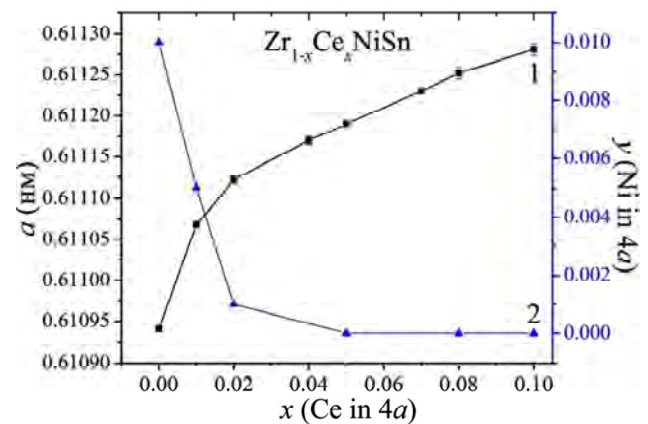


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки  $a(x)$  (1) та концентрації атомів Ni у позиції  $4a$  атомів Zr (2)  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$

Fig. 1. Variation in (1) the crystal-lattice period  $a(x)$  and (2) concentration of Ni in  $4a$  Zr  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$

**3. Дослідження електронної структури та магнітної сприйнятливості  $HfNi_{1-x}Ce_xSn$ .** Для прогнозування поведінки рівня Фермі  $\epsilon_F$ , ширини забороненої зони  $\epsilon_g$  та кінетичних характеристик  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  виконано розрахунок густини електронних станів (DOS) для упорядкованого варіанта структури та валентних станів  $Ce^{3+}$  та  $Ce^{4+}$  (рис. 2). У випадку  $Ce^{3+}$  у кристалі генеруються дефекти акцепторної природи, а тому в разі збільшення концентрації домішки рівень Фермі  $\epsilon_F$  прямує від краю зони провідності  $\epsilon_c$  до валентної зони  $\epsilon_v$   $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ , яку перетне, коли  $x \approx 0.05$ . З іншого боку, у випадку  $Ce^{4+}$  відбувається перебудова зони провідності  $\epsilon_c$ , зменшується ширина забороненої зони, а рівень Фермі  $\epsilon_F$  фіксується біля зони провідності внаслідок донорної природи генерованих дефектів.

У цьому контексті цікавими видаються порівняння результатів зміни значень магнітної сприйнятливості паулієвського парамагнетика  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  (рис. 3) та густини електронних станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$   $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  для випадків  $Ce^{3+}$  та  $Ce^{4+}$  (рис. 2). Легування слабого діаманетика  $n$ -ZrNiSn ( $\chi = -0.07 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г) [2] найменшою в експерименті концентрацією Ce ( $x = 0.01$ ) зумовлює виникнення парамагнетизму Паулі ( $\chi = 0.23 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г) (рис. 3). Тобто магнітну сприйнятливості  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  визначають вільні електрони, а її значення пропорційні до густини електронних станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$  (для парамагнетика Паулі  $c \sim g(\epsilon_F)$ ). Беручи до уваги, що на ділянці концентрацій  $x = 0\text{--}0.08$  залежність

$C(x)$  в  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  зростає, можемо стверджувати про генерування у кристалі структурних дефектів донорної природи. Відсутність магнітного моменту у зразках  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  (парамагнетизм Паулі) є наслідком відсутності неспареного електрона на  $4f$ -оболонці (вона є пустою ( $4f^0$ )), а тому валентний стан Ce становить +4. Отже, дослідження магнітної сприйнятливості  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  показало, що атоми Ce не володіють локальним магнітним моментом на ділянці концентрацій  $x = 0-0.08$ , а генеровані структурні дефекти мають донорну природу.

Розрахунки показують, що у випадку  $Ce^{3+}$ , коли у кристалі генеруються акцептори, густина станів  $g(\epsilon_F)$  незначно зменшується на ділянці  $x = 0-0.02$ , проходячи через мінімум, коли  $x \approx 0.02$ , який пов'язаний з проходженням рівнем Фермі  $\epsilon_F$  середини забороненої зони. За  $x > 0.02$  відбувається перекомпенсація напівпровідника і дірки стають основними носіями

струму, а рівень Фермі наближається до валентної зони, яку перетне, коли  $x \approx 0.06$ , що супроводжується збільшенням значень густини станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$ . Тобто зміна густини станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$   $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  для випадку  $Ce^{3+}$  не узгоджується з ходом залежності магнітної сприйнятливості  $\chi(x)$ , яка в межах концентрації  $x = 0.06$  проходить через максимум і надалі незначно зменшується.

Свою чергою, характер зміни значень густини станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$   $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  для випадку  $Ce^{4+}$ , коли у кристалі генеруються донори, близький до залежності  $\chi(x)$  (рис. 3), що підтверджує раніше зроблений висновок про валентний стан Ce 4+. Привертаємо увагу до факту розщеплення зони провідності  $\epsilon_C$  у випадку  $Ce^{4+}$ , що проявляється, за  $x \approx 0.05$  (рис. 2, б), наявністю двох екстремумів, вказуючи на зменшення густин електронних станів на рівні Фермі.

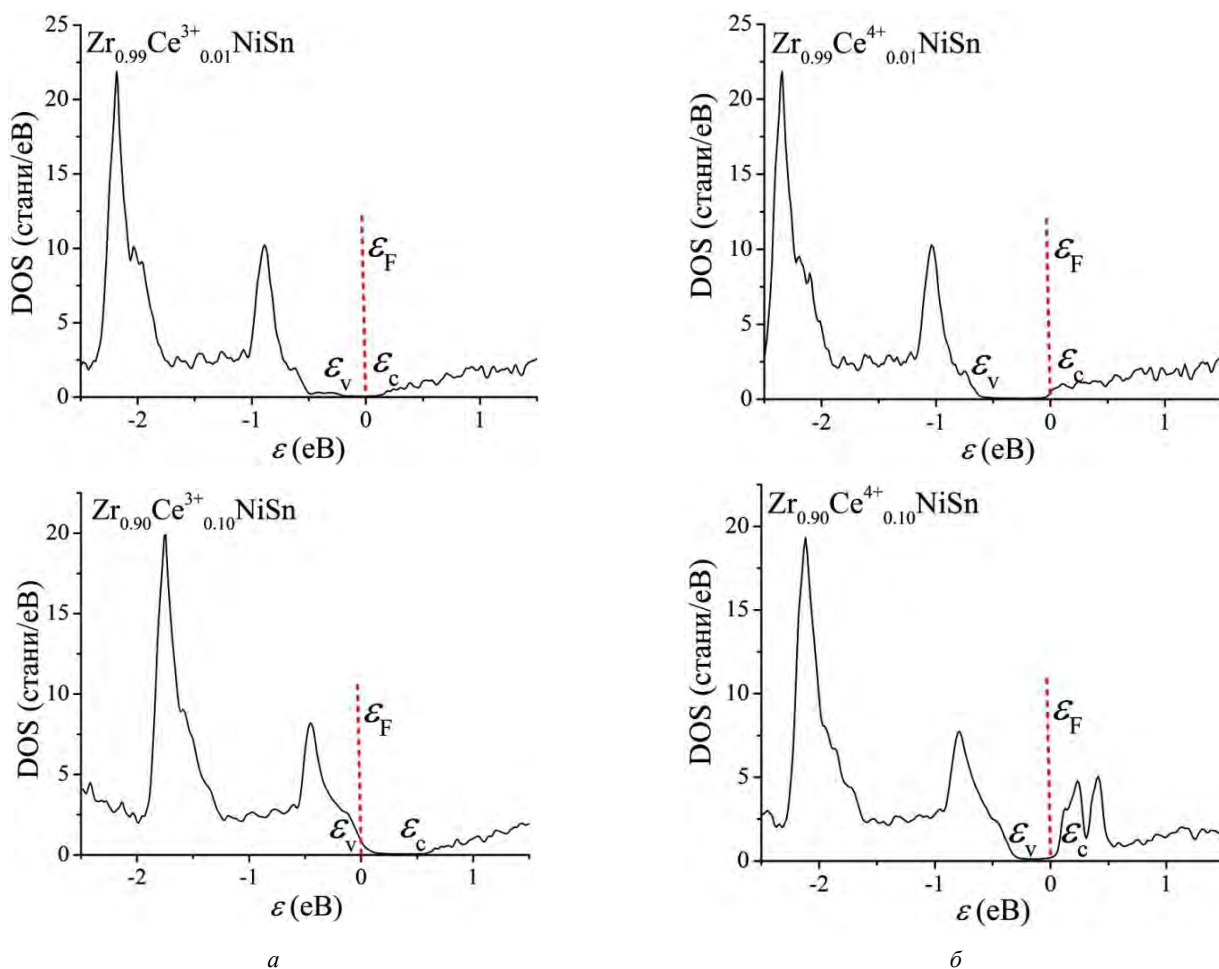


Рис. 2. Розрахунок густини електронних станів DOS  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  для  $Ce^{3+}$  (а) та  $Ce^{4+}$  (б)

Fig. 2. Calculated electron densities of states (DOS)  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  for  $Ce^{3+}$  (а) and  $Ce^{4+}$  (б)

Можемо стверджувати, що спад залежності  $\chi(x)$ , якщо  $x > 0.08$ , відображає факт перебудови електронної структури  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  і не пов'язаний з генеруванням дефектів акцепторної природи.

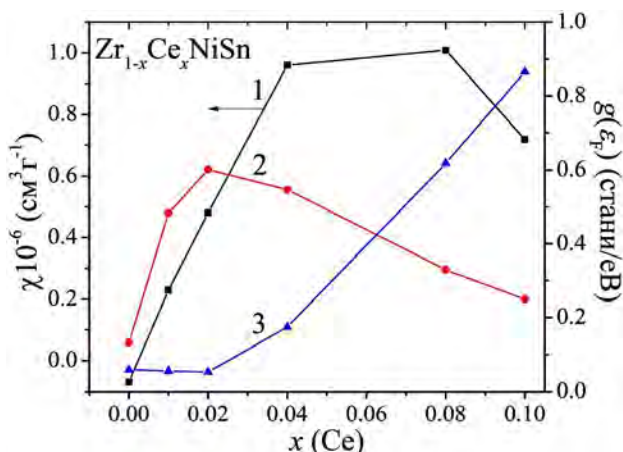


Рис. 3. Зміна значень магнітної сприйнятливості  $\chi$  за  $T=276\text{ K}$  (1) та густини електронних станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$   $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  для випадків валентності  $Ce^{4+}$  (2) та  $Ce^{3+}$  (3)

Fig. 3. Variation in (1) the magnetic susceptibility  $\chi$  at  $T=276\text{ K}$  and electron density of states  $g(\epsilon_F)$  at the Fermi level  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  for  $Ce^{+3}$  (2) and  $Ce^{+4}$  (3)

### 5. Дослідження кінетичних характеристик $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$

Температурні залежності питомого електроопору  $\ln r(1/T)$  та коефіцієнта термо-ЕРС  $a(1/T)$  для

зразків  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ ,  $x = 0.1 \div 0.10$  наведено на рис. 4. Бачимо, що залежності  $\ln r(1/T)$  та  $a(1/T)$  є типовими для компенсованих напівпровідників з високо- та низькотемпературними активаційними ділянками, що вказує на наявність кількох активаційних механізмів провідності. Із активаційних ділянок залежностей  $\ln r(1/T)$  обчислено значення енергій активації з рівня Фермі  $e_F$  на рівень протікання зони провідності  $e_1^r$  та стрибки електронів  $e_3^r$  по станах з енергіями, близькими до  $e_F$ , а з активаційних ділянок залежностей  $a(1/T)$  – значення енергій активації  $e_1^a$  та  $e_3^a$ , що дають, відповідно, значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації легованого напівпровідника.

Уведення у  $n$ - $ZrNiSn$  найменшої концентрації атомів  $Ce$  не приводить до зміни типу провідності, а значення коефіцієнта термо-ЕРС залишаються від'ємними для усіх значень температур та концентрацій  $Ce$  (рис. 4, б; 5, б). Так, за  $80\text{ K}$ , значення коефіцієнта термо-ЕРС змінюються від  $a(x=0) = -14\text{ мкВ}\cdot\text{K}^{-1}$  до  $a(x=0.01) = -106.5\text{ мкВ}\cdot\text{K}^{-1}$  і  $a(x=0.10) = -8\text{ мкВ}\cdot\text{K}^{-1}$ . Така поведінка  $a(x)$  дає підстави стверджувати, що утворені у кристали дефекти мають донорну природу, що можливо лише за валентності  $Ce\ 4+$ .

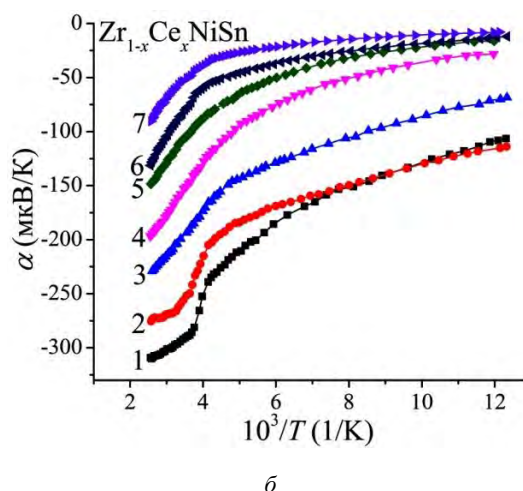
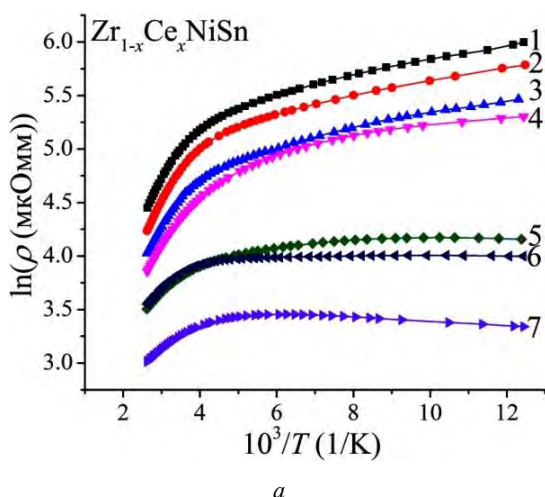


Рис. 4. Температурні залежності питомого опору (а) та коефіцієнта термо-ЕРС (б)  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ : 1 –  $x = 0.01$ ; 2 –  $x = 0.02$ ; 3 –  $x = 0.04$ ; 4 –  $x = 0.05$ ; 5 –  $x = 0.07$ ; 6 –  $x = 0.08$ ; 7 –  $x = 0.10$

Fig. 4. Temperature dependences of (a) the resistivity and (б) thermopower coefficient for  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  at: 1 –  $x = 0.01$ ; 2 –  $x = 0.02$ ; 3 –  $x = 0.04$ ; 4 –  $x = 0.05$ ; 5 –  $x = 0.07$ ; 6 –  $x = 0.08$ ; 7 –  $x = 0.10$

Те, що у  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  генеруються донори, показують також залежності зміни значень питомого опору  $r(x)$  (рис. 5, а). Так, уведення найменшої в експерименті концентрації Се супроводжується стрімким зменшенням значень  $r(x)$ , наприклад, за 80 К, від  $r(x=0)=4751.1$  мкОм·м до  $r(x=0.01)=40248$  мкОм·м та  $r(x=0.10)=28.20$  мкОм·м, що можливо лише за умови легування напівпровідника донорами. У такому разі валентність Се 4+.

Отже, два експериментальні результати, зміна значень питомого електроопору  $r(x)$  та коефіцієнта термо-ЕРС  $a(x)$   $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ , вказують на наявність механізму генерування структурних дефектів донорної природи, засвідчуючи валентність Се 4+. А це означає, що ступінь компенсації напівпровідника  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  має лише зменшуватися, оскільки ми додаємо у напівпровідник електронного типу провідності  $n$ -

$ZrNiSn$  донори, генеруючи структурні дефекти донорної природи. Отриманий результат повністю узгоджується з експериментальними дослідженнями магнітного стану Се у  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ , а також з результатами розрахунку електронної структури напівпровідника.

Зміна значень енергії активації  $e_1^r(x)$   $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  не дає підстав говорити про наявність у кристалі акцепторів. Так, якщо у  $n$ - $ZrNiSn$  значення енергії  $e_1^r(x)$  відображає положення рівня Фермі  $\epsilon_F$  до краю зони провідності, то легування напівпровідника найменшою в експерименті концентрацією Се ( $x = 0.01$ ) призводить до зменшення значень  $e_1^r(x)$  (рис. 6, а). Тобто рівень Фермі  $\epsilon_F$  дрейфує у напрямі зони провідності, що можливо лише у разі генерування у кристалі донорів за умови валентності Се 4+.

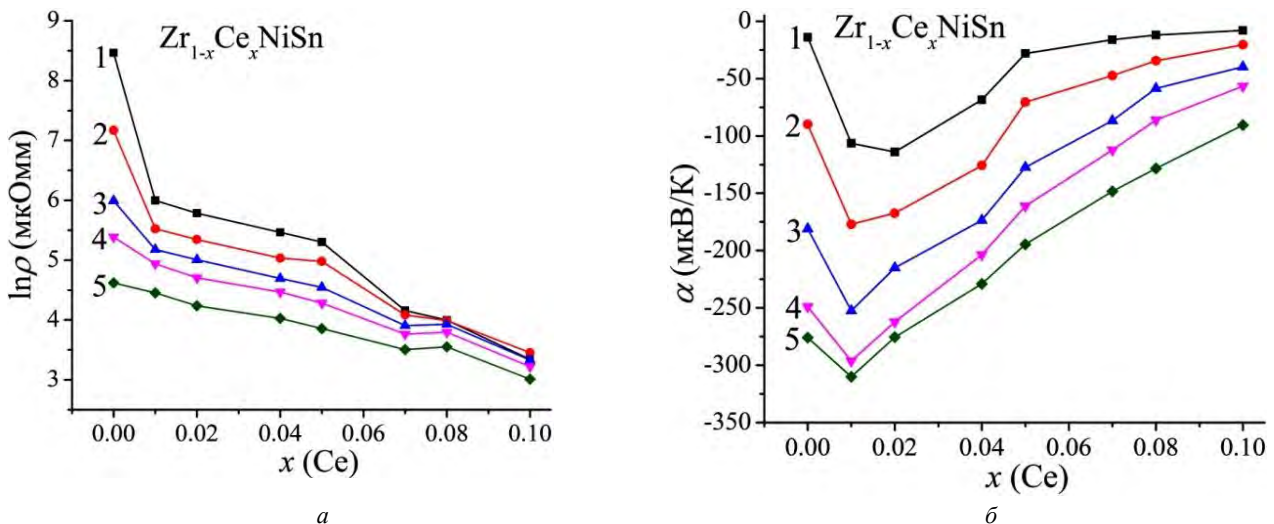


Рис. 5. Зміна значень електроопору  $r(x)$  (а) та коефіцієнта термо-ЕРС  $a(x)$  (б)  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  за температур:

1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 300 К; 5 – 380 К

Fig. 5. Variations in (a) the resistivity  $r(x)$  and (б) the thermopower coefficient  $a(x)$  of  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  at temperatures of:

1 – 80 K; 2 – 160 K; 3 – 250 K; 4 – 300 K; 5 – 380 K

Що ж у такому разі є причиною виникнення максимуму за  $x = 0.01$  на залежності  $e_1^a(x)$ , значення якої пропорційні до амплітуди модуляції зон неперервних енергій  $e_1^a(x)$  (рис. 6, а), яка відображає зміну ступеня компенсації напівпровідника? На перший погляд, це видається проявом механізму генерування акцепторів за не відомим досі механізмом, що компенсують донори, оскільки максимум  $e_1^a(x)$  за

$x = 0.01$  відображає зменшення динаміки зростання кількості донорів у  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ . І це при тому, що відбувається постійне збільшення кількості донорів, генерованих у кристалі в результаті зайняття  $Se^{4+}$  позиції атомів Zr. Для пояснення цього ефекту необхідно залучити результати структурних досліджень, які показали, що у нелегованому напівпровіднику  $(Zr_{1-y}Ni_y)NiSn$  позиція атомів Zr (4а) до ~1 % ( $y = 0.01$ ) зайнята атомами Ni, що є джерелом

донорів. На ділянці концентрації домішкових атомів  $x = 0-0.02$  відбувається зменшення та повна ліквідація структурних дефектів донорної природи (зменшенням кількості донорів) з залишенням атомами  $Ni$  кристалографічної позиції  $4a$  атомів  $Zr$  у результаті упорядкування структури (рис. 1). Оскільки домішкові атоми  $Ce$  генерують у кристалі донори, то на ділянці  $x = 0-0.02$  на кожну кількість  $x$  уведених у кристал донорів (атомів  $Ce$ ) відбувається

зменшення наявної кількості донорів на значення  $u$  (атоми  $Ni$  покидають позицію  $4a$ ). Тобто максимум на залежності  $e_1^a(x)$   $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  за  $x = 0.01$  відображає факт зменшення швидкості генерування донорів, що у напівпровіднику зазвичай спостерігається лише за умови появи акцепторів, що і приводить до збільшення ступеня компенсації [2].

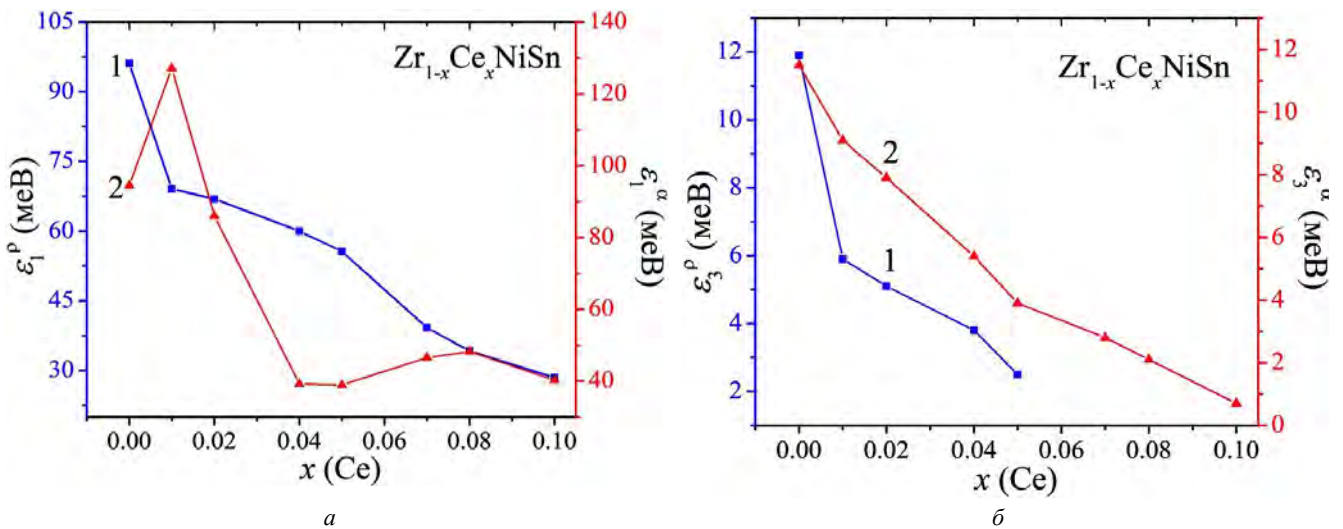


Рис. 6. Зміна значень енергій активації  $e_1^r(x)$  (1) і  $e_1^a(x)$  (2) (а) та  $e_3^r(x)$  (1) і  $e_3^a(x)$  (2) (б)  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$

Fig. 6. Variations in the activation energies (a) (1)  $e_1^r(x)$  and  $e_1^a(x)$  and (б)  $e_3^r(x)$  (1) and  $e_3^a(x)$  (2)  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$

І лише за більших концентрацій  $Ce$  ( $x > 0.02$ ), коли атоми  $Ni$  покинуть позицію  $4a$  ( $y = 0$ ), збільшення концентрації домішкових атомів відповідатиме кількості генерованих донорів, що у напівпровіднику електронного типу провідності  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  лише зменшуватиме ступінь компенсації, про що свідчить хід залежності  $e_1^a(x)$  (рис. 5, а).

Незначний екстремум  $e_1^a(x)$ , якщо  $x = 0.08$ , не пов'язаний з появою у кристалі акцепторів, що могло підвищити ступінь компенсації напівпровідника, а відображає факт перебудови зони провідності  $\epsilon_c$ , що зазначено вище.

Зменшення значень енергії активації стрибкової провідності  $e_3^r(x)$  (рис. 5, б) вказує на зменшення радіуса локалізації електрона, що у напівпровіднику  $n$ -типу можливо у разі збільшення кількості донорів [13]. Зменшення значень амплітуди модуляції дрібно-масштабної флуктуації від значень  $e_3^a(x = 0,01) = 9,1$  меВ

до  $e_3^a(x = 0,05) = 3,9$  меВ та  $e_3^a(x = 0,10) = 0,7$  меВ так само можливе лише за умови генерування донорів, що зменшує ступінь компенсації напівпровідника [13]. Отже, результати кінетичних досліджень  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  дають право говорити про механізм генерування у кристалі донорів, що можливо за умови валентного стану  $Ce 4+$ .

**Висновки.** Отже, дослідження структурних, енергетичних, магнітних та кінетичних характеристик термометричного матеріалу  $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$  дало змогу встановити складний механізм структурних змін, які приводять до стабілізації (упорядкування) кристалічної структури, що, своєю чергою, забезпечує стабільність термометричних характеристик. Можемо стверджувати, що отриманий напівпровідниковий твердий розчин є перспективним термометричним матеріалом, зокрема, для виготовлення на його основі чутливих елементів термометрів опору та вітки

термопари для роботи у температурному діапазоні (4.2 ÷ 1600 К) зі стабільними та відтворюваними характеристиками.

Робота виконана за грантом МОН України № 0114U005464.

1. *Metal-insulator transition induced by changes in composition in  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  solid solution range / Yu. V. Stadnyk, V. A. Romaka, Yu. K. Gorelenko, L. P. Romaka, D. Fruchart, V.F. Chekurin // J. Alloys Comp. – 2005. – Vol. 400 – P. 29–32.* 2. Ромака В. А., Ромака В. В., Стадник Ю. В. *Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування.* – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2011. – 488. 3. *Температурные измерения / Геращенко О. А., Гордов А. Н., Еремина А. К., Лях В. И., Луцки Я. Т., Пуцьло В. И., Стаднык Б. И., Ярышев Н. А. – К.: Наукова думка, 1989. – 704.* 4. *Slebarski A., Orzechowski M., Wrona A., Szade J., Jezierski A. Structural properties and electronic structure of some ternary d-electron and f-electron intermetallics // J. Phys., Condens. Matter. – 2000. –*

*Vol. 12 – P. 1269–1284.* 5. *Romaka V. A., Frushart D., Stadnyk Yu. V., Tobola J., Gorelenko Yu. K., Shelyapina M. G., Romaka L. P., Chekurin V. F. A condition of maximum power characteristic to intermetallic semiconductors of the  $MgAgAs$  structure tupe // Semiconductors. – 2006. – Vol. 40, № 11 – P. 1289–1395.*

6. *Магнитные и кристаллографические характеристики соединений  $R_2Ni_2Ga$  и  $R_2Ni_2Al$  / В. А. Ромака, Ю. Н. Гринь, Я. П. Ярмольюк, О. С. Заречнюк, Р. В. Сколозdra // Физ. металл. и металлов. – 1982. – Т. 54, № 4. – С. 691–696.* 7. *Roissnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7, 2001 – Vol. 378–381 – P. 118–123.* 8. *Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G. G. First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys // Phys. Rev. B, – 1995 – Vol. 52 – P. 188–209.* 9. *Moruzzi V. L. Calculated electronic properties of metals / V. L. Moruzzi, J. F. Janak, A. R. Williams // NY, Pergamon Press, 1978. – 348 p.*

УДК 536.5; 539.3

## УТОЧНЕНИЙ РОЗРАХУНОК НА МІЦНІСТЬ ЗАХИСНИХ ОБОЛОНОК ТЕРМОПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ЗА УМОВ ЕКСПЛУАТАЦІЇ

© Гук Олександр<sup>1</sup>, Дробенко Богдан<sup>2</sup>, 2015

<sup>1</sup>ПАТ НВО “Термоприлад” ім. В. Лаха,

<sup>2</sup>Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстригача НАН України,  
вул. Наукова, 3-б, 79060, Львів, Україна

*Запропоновано наближений метод порядкових статистик для опрацювання випадкових спостережень за апіорі невідомого розподілу ймовірності генеральної сукупності. Використання наближеного методу не потребує складних розрахунків інтегралів і коваріаційна матриця визначається за допомогою простих арифметичних операцій. Подано результати наближеного методу і продемонстровано його ефективність.*

**Ключові слова:** надійність, напруження, захисна оболонка, моделювання.

*Разработана численная методика исследования процессов деформирования защитных оболочек термопреобразователей в условиях сложного силового и температурного нагружения на основе трехмерных соотношений термомеханики. Выполнены исследования защитных оболочек различных типоразмеров на статическую и циклическую прочность в условиях их гидравлических испытаний эксплуатации и установлены коэффициенты их запаса.*

**Ключевые слова:** надежность, напряженность, защитная оболочка, моделирование.

*Accurate evaluation of possible safe operation of thermowells essentially depends on the accuracy of the maximum stresses in them during operation. These stresses are generally determined from simple engineering formulas for bulk of canonical*