

УДК 537.32; 538.93

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРНИХ ТА ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$

А. Горинь^{1*}, Л. Ромака¹, Ю. Стадник¹, В. Ромака²,
В. Пашкевич², М. Рокоманюк²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

²Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: andriy.horyn@lnu.edu.ua

Дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ визначило ріст періоду елементарної комірки $a(x)$ за концентрацій $x=0-0,07$, викликаний заміщенням у позиції $4c$ атомів Ni на атоми Cu та генеруванням структурних дефектів донорної природи. Зміни у кристалічній структурі $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ супроводжуються змінами в електронній структурі та появою у забороненій зоні додаткової донорної зони ε_D^2 . Досліджений твердий розчин $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

Ключові слова: електропровідність, коефіцієнт термо-ерс, рівень Фермі, структурний дефект.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.128>

1. Вступ

Для отримання нових термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну досліджено особливості структурних, електрокінетичних та енергетичних властивостей напівпровідникового твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$, отриманого легуванням фази пів-Гейслера $n\text{-HfNiSn}$ (стр. Тип MgAgAs , пр. група $F\bar{4}3m$ [1]) атомами Cu ($3d^{10}4s^1$) шляхом заміщення атомів Ni ($3d^84s^2$).

Попередні структурні дослідження фази пів-Гейслера HfNiSn засвідчили розупорядкування її кристалічної структури, що пов'язано з наявністю статистичної суміші атомів Hf та атомів Ni у позиції $4a$ [2].

Моделювання електронної структури фази пів-Гейслера HfNiSn [2] підтвердило структурні дослідження. Розрахунок розподілу густини електронних станів (DOS) для варіанта a впорядкованої моделі HfNiSn показує, що сполука є напівпровідником з шириною забороненої зони $\varepsilon_g \approx 588$ меВ, а рівень Фермі ε_F незначно заходить у зону провідності ε_C (рис. 1, a). Однак ця модель не відповідає результатам електрокінетичних досліджень $n\text{-HfNiSn}$. Розташування рівня Фермі ε_F $n\text{-HfNiSn}$ у зоні провідності ε_C означає, що на температурних залежностях питомого електроопору $\ln\rho(1/T)$ не буде активаційних ділянок, пов'язаних з активацією електронів з рівня Фермі ε_F у зону провідності ε_C , що суперечить експериментальним результатам.

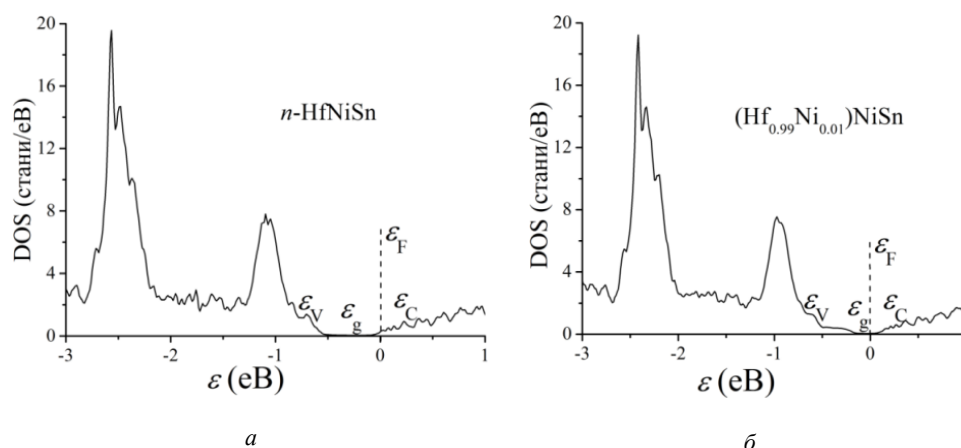


Рис. 1. Розподіл густини станів (DOS) для впорядкованого (а) та неупорядкованого (б) варіантів структури фази пів-Гейслера HfNiSn [2]
Fig. 1. Distribution of the density of states (DOS) for the ordered (a) and disordered (b) variants of the structure of the half-Heusler HfNiSn phase [2]

У випадку часткового заміщення атомів Hf ($5d^26s^2$) атомами Ni ($3d^84s^2$) у структурі HfNiSn з'являються дефекти донорної природи (у Ni більше d -електронів), а в забороненій зоні генерується домішкова донорна зона ε_D^1 («априорне» легування донорами [2]). Причому рівень Фермі ε_F виходить із зони провідності ε_C у заборонену зону ε_g , ширина якої зменшується (рис. 1, б). Отриманий напівпровідник має ширину забороненої зони $\varepsilon_g \approx 282$ меВ, а рівень Фермі ε_F розташовується біля зони провідності ε_C , що передбачає активацію електронів у зону провідності. Отже, реальна структура фази пів-Гейслера HfNiSn є неупорядкованою, містить статистичну суміш атомів Hf та Ni у позиції $4a$, що відповідає формулі $(\text{Hf}_{0,99}\text{Ni}_{0,01})\text{NiSn}$.

Розуміння просторового розташування атомів (або їхньої відсутності) у фазі пів-Гейслера HfNiSn є надзвичайно важливим за утворення твердих розчинів заміщення на її основі. Наведені нижче результати дослідження нового напівпровідникового твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$, $x=0,01-0,07$, дають можливість, з одного боку, визначити умови синтезу матеріалів з максимальними значеннями термоелектричної добротності, а з іншого – вивчити особливості формування твердих розчинів на основі фази пів-Гейслера HfNiSn.

2. Матеріали та методика експерименту

Зразки $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$, $x=0-0,10$, синтезовано шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів в електродуговій печі в інертній атмосфері очищеного аргону з наступним гомогенізуючим відпалюванням упродовж 720 год за температури 1 073 К. Для рентгенофазового аналізу масиви дифракційних даних отримано на порошковому дифрактометрі STOE STADI-P (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання).

Структурні характеристики зразків $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ розраховано з використанням програми WinCSD [3]. Контроль хімічного та фазового складу зразків проводили за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) (скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU). Температурні і концентраційні залежності питомого електроопору (ρ) і коефіцієнта термо-ерс (α) стосовно міді вимірювали в інтервалі температур $T=80\text{--}400$ К.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$, $x=0\text{--}0,07$, дав можливість визначити їхню відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівський фазовий аналіз засвідчив відсутність слідів сторонніх фаз на дифрактограмах, крім основної фази (рис. 2, а), яка індексується у структурному типі MgAgAs [1].

Зважаючи на те, що атомний радіус Cu ($r_{\text{Cu}}=0,128$ нм) є більший, ніж Ni ($r_{\text{Ni}}=0,124$ нм), логічним є ріст значень періоду елементарної комірки $a(x)$ для $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ за концентрацій $x=0\text{--}0,07$ під час заміщення у позиції 4с атомів Ni на атоми Cu (рис. 2, б). Той факт, що за концентрації $x>0,07$ значення періоду комірки $a(x)$ зменшуються, може свідчити про межу розчинності атомів Cu.

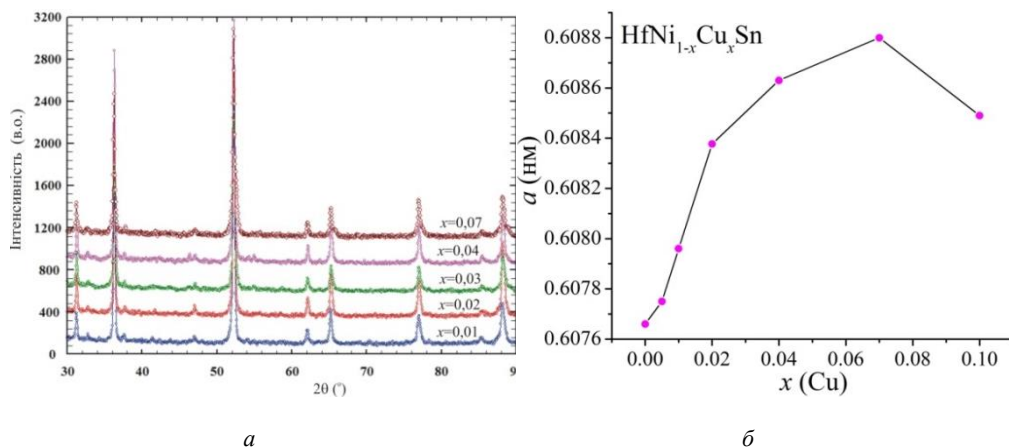


Рис. 2. Дифрактограми (а) та зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ (б) зразків $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$

Fig. 2. X-ray powder patterns (a) and variation of the unit cell parameter $a(x)$ (b) of $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ samples

Структурні зміни твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ спричинять зміни в електронній структурі напівпровідника, оскільки заміщення атомів Ni ($3d^84s^2$) на атоми Cu ($3d^{10}4s^1$) повинна супроводжуватися генеруванням дефектів донорної природи (атомі Cu містять більшу кількість 3d-електронів). Причому у забороненій зоні ε_g $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ з'явиться ще одна донорна зона ε_D^2 , що робить напівпровідник сильнолегованим [4]. Дослідження електрокінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ дадуть змогу більш однозначно трактувати результати структурних досліджень.

Температурні залежності питомого електроопору ρ для $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ наведено на рис. 3.

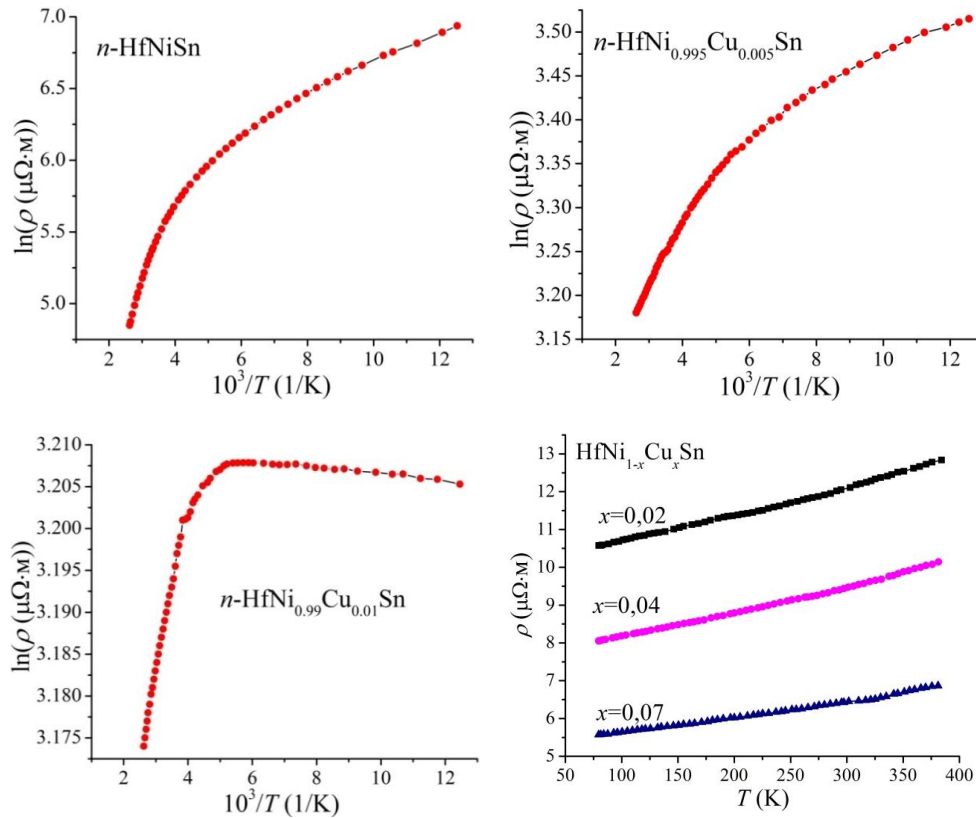


Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору ρ $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$
 Fig. 3. Temperature dependencies of electrical resistivity ρ of $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$

Як бачимо з рис. 3, для зразків $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ зі складами $x=0-0,01$ температурні залежності $\ln(\rho(1/T))$ є характерними для напівпровідників, містять активаційні ділянки, їх описують співвідношенням [4]:

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1^\rho}{k_B T}\right) + \rho_3^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_3^\rho}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму ε_1^ρ з рівня Фермі ε_F у зони неперервних енергій, а другий, низькотемпературний – стрибкову провідність стосовно домішкових донорних станів ε_3^ρ з енергіями, близькими до рівня Фермі ε_F . Наявність високо- та низькотемпературної активації на залежностях $\ln(\rho(1/T, x))$ для $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ засвідчує розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g , поблизу зони провідності ε_C , а електрони є основними носіями струму. Це підтверджують від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс α за усіх температур (рис. 4, 5).

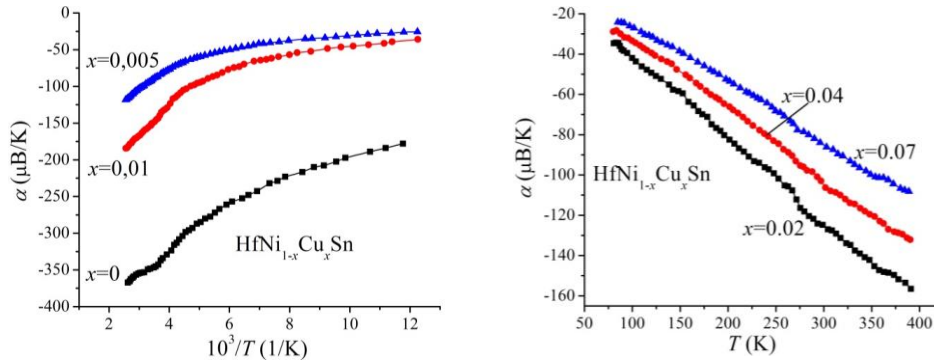


Рис. 4. Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс α для $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$
Fig. 4. Temperature dependencies of thermopower coefficient α of $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$

Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ для $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ (рис. 4) можна описати формулою [5]:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left(\frac{\varepsilon_i^\alpha}{k_B T} - \gamma + 1 \right), \quad (2)$$

де γ – параметр, що залежить від природи розсіювання. З високотемпературної ділянки залежності $\alpha(1/T)$ обчислено значення енергії активації ε_1^α , пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій, а з низькотемпературної – значення енергії активації ε_3^α , пропорційні амплітуді модуляції дрібномасштабної флуктуації сильнолегованого та компенсованого напівпровідника [4].

Розрахунок енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ з високотемпературних залежностей $\ln(\rho(1/T, x))$ твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ для зразків з концентраціями $x=0$, $x=0,005$ та $x=0,10$ показує стрімкий рух рівня Фермі ε_F до дна зони провідності ε_C . Так, у HfNiSn рівень Фермі ε_F перебував на відстані $\varepsilon_F=81$ меВ від краю зони провідності ε_C , а у зразках з концентраціями $\text{HfNi}_{0,995}\text{Cu}_{0,005}\text{Sn}$ та $\text{HfNi}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{Sn}$ – на відстанях $\varepsilon_F=1$ меВ та $\varepsilon_F=0,3$ меВ, відповідно. Це допомагає визначити швидкість руху рівня Фермі ε_F по забороненій зоні ε_g у напрямку зони провідності: $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 81$ меВ/%Cu.

Аналіз температурних залежностей $\ln(\rho(1/T, x))$ для $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ (рис. 3) показує, що за концентрацій $x=0$ та $x=0,005$ за низьких температур електропровідність напівпровідників визначають стрибки носіїв щодо локалізованих станів у околі енергії Фермі ε_F . Існування стрибкової ε_3^p -провідності у напівпровідниках n -типу зі значною концентрацією донорів (наявність донорних зон ε_D^1 та ε_D^2) свідчить про їхню недостатність для перекриття хвильових функцій домішкових станів поблизу енергії Фермі ε_F та металізації провідності. І лише за концентрації $x=0,01$ на температурній залежності $\ln(\rho(1/T, x))$ для $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ немає низькотемпературної активаційної ділянки і механізм стрибкової ε_3^p -провідності не працює. У цих зразках за низьких температур значення питомого електроопору зростають з ростом температури (металічна провідність). Металізація низькотемпературної провідності для окремих зразків $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ свідчить про близькість енергії Фермі ε_F до зони провідності ε_C ($\varepsilon_F=0,3$ меВ), що полегшує теплову іонізацію донорів та появу значної кількості вільних електронів. Тобто у зразку $\text{HfNi}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{Sn}$ за низьких температур є значна кількість іонізованих донорів, що приводить до перекриття хвильових функцій домішкових станів біля енергії Фермі ε_F . Причому домішкова донорна зона ще не перетинається із зоною провідності ε_C .

У зразках $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ за концентрацій $x=0,02-0,07$ немає високотемпературних активаційних ділянок на залежностях $\ln(\rho(1/T,x))$ (рис. 3), що означає переміщення рівня Фермі ε_F із забороненої зони ε_g у зону провідності ε_C . Тобто за концентрацій $x>0,01$, коли рівень Фермі ε_F знайде у зону провідності ε_C , а значення питомого електроопору $\rho(T,x)$ зростають з температурою (рис. 3), визначальним у провідності напівпровідника є розсіювання електронів на фонах, а концентраційний ефект практично не працює.

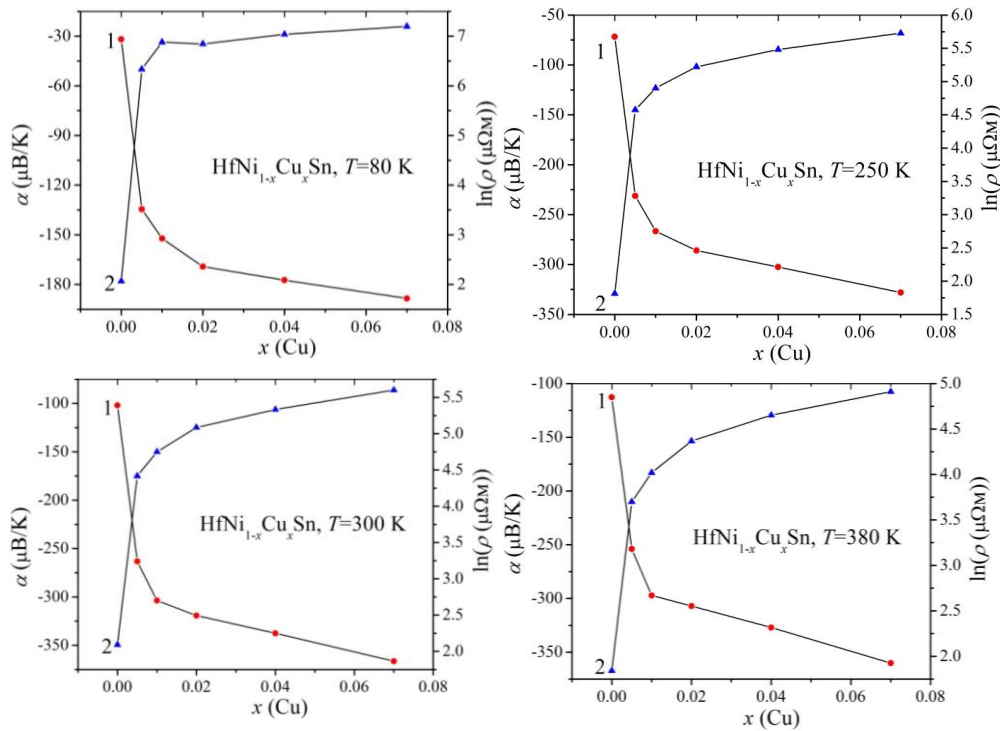


Рис. 5. Зміна значень питомого електроопору ρ (1) та коефіцієнта термо-ерс α (2) для $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ за різних температур
 Fig. 5. Variation of electrical resistivity ρ (1) and thermopower coefficient α (2) of $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ at different temperatures

Інформативно є поведінка концентраційних залежностей питомого електроопору $\rho(x,T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ для $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ за різних температур (рис. 5). Стрімке зменшення значень питомого електроопору $\rho(x,T)$ на ділянці концентрацій $x=0-0,01$ у напівпровіднику n -типу відбувається за умови швидкого приросту концентрації вільних електронів. Такою причиною є генерування у напівпровіднику додаткової донорної зони ε_D^2 , утвореної структурними дефектами донорної природи під час заміщення атомів Ni ($3d^8 4s^2$) на атоми Cu ($3d^{10} 4s^1$). Металізація електропровідності $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ за концентрацій $x>0,01$ очікувано приводить до стрімкого зменшення значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$, наприклад, за температури 80 K, від значень $\alpha_{x=0} = -178$ мкВ/К до $\alpha_{x=0,07} = -24$ мкВ/К. Отже, бачимо, що результати електрокінетичних

та енергетичних властивостей $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ узгоджуються з висновками структурних досліджень. Адже ріст періоду елементарної комірки $a(x)$ може спричинити лише заміщення атомів Ni на атоми Cu. Причому у напівпровіднику утворюється ще одна донорна зона ε_D^2 .

Генерування структурних дефектів донорної природи визначено під час легування домішкою купруму фази пів-Гейслера TiNiSn [6], а також під час заміщення атомів Sn у сполуці HfNiSn на атоми Sb [7].

4. Висновки

На основі результатів комплексного дослідження структурних, електротранспортних та енергетичних властивостей напівпровідникового твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ з'ясовано, що ріст значень періоду елементарної комірки $a(x)$ за концентрацій $x=0-0,07$ викликаний заміщенням у позиції $4c$ атомів Ni на атоми Cu та генеруванням структурних дефектів донорної природи. Такі зміни у кристалічній структурі супроводжуються змінами в електронній структурі напівпровідника та появою у забороненій зоні донорної зони ε_D^2 . Досліджений напівпровідниковий твердий розчин $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

1. Romaka V. V., Romaka L. P., Krayovsky V. Ya., Stadnyk Yu. V. Stannides of rare earth and transition metals // Lviv Polytech. Univ. 2015. 221 p. [in Ukrainian].
2. Romaka V. V., Rogl P., Romaka L. et al. Peculiarities of structural disorder in Zr- and Hf-containing Heusler and half-Heusler stannides. *Intermetallics*. 2013. Vol. 35. P. 45–52. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.11.022>
3. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Cryst.* 2014. Vol. 47. P. 803–805. DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
4. Shklovskii B. I., Efros A. L. *Electronic Properties of Doped Semiconductors* // Springer-Verlag. Berlin; Heidelberg, 1984. 324 p. DOI: [10.1007/978-3-662-02403-4](https://doi.org/10.1007/978-3-662-02403-4)
5. Mott N. F., Davis E. A. *Electronic Processes in Non-crystalline Materials* // Clarendon Press. Oxford, 1979.
6. Stadnyk Yu., Romaka L., Romaka V. V., Krajovskii V., Horyn A. Investigation of electrokinetic, magnetic and energy state characteristics of $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ semiconductive solid solution // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2018. Vol. 59(1). P. 123–130. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.123>
7. Romaka V. V., Stadnyk Yu., Romaka L., Korzh R., Krajovskii V. Investigation of $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ semiconductive solid solution. 1. Crystal and electronic structures // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2014. Vol. 55. P. 142–148.

PECULIARITIES OF STRUCTURAL AND ELECTROKINETIC PROPERTIES OF $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ SOLID SOLUTION

A. Horyn^{1*}, L. Romaka¹, Yu. Stadnyk¹, V. Romaka²,
V. Pashkevych², M. Rokomanyuk²

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*

²*National University "Lvivska Politechnika",
S. Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine
e-mail: andriy.horyn@lnu.edu.ua*

The effect of doping of half-Heusler phase HfNiSn (MgAgAs structure type) by Cu atoms on the structural, electrokinetic, and energetic characteristics of the semiconductive solid solution $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ was studied in the ranges: $T = 80\text{--}400$ K, $x = 0\text{--}0.07$. The samples of the $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ solid solution were synthesized in an electric arc furnace. Homogenizing annealing was carried out at 1073 K for 720 hours. Powder diffraction data were obtained on a powder diffractometer STOE STADI-P (Cu $K\alpha_1$ -radiation). Structural characteristics are calculated using WinCSD program package. The temperature and concentration dependences of electrical resistivity ρ and thermopower coefficient α (relative to copper) were measured in the temperature range $T=80\text{--}400$ K. X-ray phase and structural analyses revealed the absence of traces of foreign phases on the diffraction patterns of the $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ samples except for the main phase, which is indexed in the structure type MgAgAs. The study of the semiconductive solid solution $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ established an increase of the unit cell parameter $a(x)$ at concentrations $x=0\text{--}0.07$, caused by the substitution of Cu atoms in the $4c$ position of Ni atoms and the generation of structural defects of a donor nature. The fact that at a concentration $x>0.07$ the values of the unit cell parameter $a(x)$ decrease may indicate the solubility limit of Cu atoms. Changes in the crystal structure of $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ are accompanied by changes in the electronic structure and the appearance of an additional donor band ε_D^2 in the band gap.

The presence of high- and low-temperature activation on the $\ln(\rho(1/T,x))$ dependencies of $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ indicates the location of the Fermi level ε_F in the band gap ε_g , near the conduction band ε_C , and electrons are the main current carriers. It was shown that the studied $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ solid solution is a promising thermoelectric material.

Keywords: electrical conductivity, thermopower coefficient, Fermi level, structural defect.

Стаття надійшла до редколегії 29.10.2022
Прийнята до друку 17.05.2023