

УДК 548.736.4

**ДОСЛІДЖЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ  
 $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ . I. ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ  
ТА ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ**

**Ю. Стадник<sup>1</sup>, Л. Ромака<sup>1</sup>, В. В. Ромака<sup>2</sup>, В. Крайовський<sup>2</sup>, О. Гук<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

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

<sup>3</sup>ПАТ НВО “Термоприлад”, вул. Наукова, 3, 79060 Львів, Україна,  
e-mail: stadnyk\_yuriyl@franko.lviv.ua

Досліджено кристалографічні характеристики, електронну структуру, область існування та магнітну сприйнятливість напівпровідникового твердого розчину  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  (структурний тип MgAgAs). Виявлено механізми генерування у кристалографічній позиції атомів Hf (4a) структурних дефектів акцепторної природи внаслідок зайняття її атомами Y. Проаналізовано можливі механізми електропровідності твердого розчину  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  залежно від концентрації атомів Y.

*Ключові слова:* твердий розчин, кристалічна структура, електронна структура, напівпровідник.

У ході вивчення впливу сильного легування напівпровідників зі структурою типу MgAgAs (*n*-ZrNiSn, *n*-TiNiSn, *n*-HfNiSn, *p*-TiCoSb) на зміну структурних, енергетичних, кінетичних та магнітних характеристик досліджено твердий розчин  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ , отриманий легуванням *n*-HfNiSn атомами Y. Ці дослідження зумовлені тим, що оптимізація параметрів термоелектричних (термометричних) матеріалів залежить від низки чинників, зокрема, концентрації та просторової орієнтації носіїв заряду, механізмів розсіювання, теплопровідності тощо, а одним зі способів такої оптимізації є легування напівпровідникового матеріалу донорними і/або акцепторними домішками [1].

Зразки синтезовано методом електродугового сплавлення компонентів з подальшим гомогенізувальним відпалюванням при 1070 K упродовж 720 год. Для синтезованих зразків досліджували кристалографічні характеристики, область існування, магнітну сприйнятливість ( $H \leq 10$  кГс) та розраховували розподіл електронної густини (DOS) твердого розчину  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ . Хімічний та фазовий склад зразків контролювали за допомогою мікронзондового аналізатора (електронний мікроскоп Carl Zeiss DSM 962).

Для розрахунків структурних характеристик використовували масиви даних, отримані методом порошку (дифрактометр Guinier-Huber image plate system,  $\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання;  $8^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ ). Кристалографічні параметри розраховували з використанням програми WinPLOTR [2]. Розрахунки електронної структури проводили методами Корінгі–Кона–Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [3]. Для розрахунків використовували значення сталої ґратки на  $k$ -сітці розміром  $10 \times 10 \times 10$  і тип параметризації обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi–Janak–Williams [4]. Ширина енергетичного вікна, охоплюваного контуром, становить 16 еВ. Кількість значень енергії для розрахунку DOS становила 1000. Точність розрахунку положення рівня Фермі –  $\pm 8$  меВ.

Рентгенівські фазовий і структурний аналізи засвідчили, що синтезовані зразки  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  до складу  $x = 0,30$  включно не містять слідів інших фаз. Рентгеноспектральний аналіз зразків  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  до  $x = 0,30$  довів їхню відповідність вихідним складам шихти (рис. 1, *a*), що є одним з експериментальних доказів прогнозованого заміщення атомів Hf на Y. Зразок  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  за вмісту Y  $x = 0,35$  як домішкову фазу містить сполуку YNiSn (структурний тип TiNiSi) (див. рис. 1, *б*).

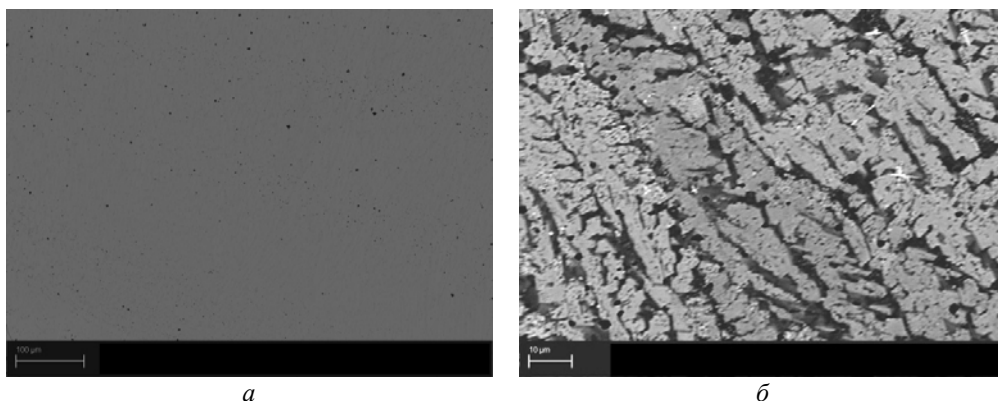


Рис. 1. Фотографії мікроструктур зразків: *a* –  $\text{Hf}_{0,70}\text{Y}_{0,30}\text{NiSn}$  ( $\text{Hf}_{22,97}\text{Y}_{9,74}\text{Ni}_{34,03}\text{Sn}_{33,26}$ );  
*б* –  $\text{Hf}_{0,65}\text{Y}_{0,35}\text{NiSn}$   
(сіра фаза  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  ( $\text{Hf}_{19,27}\text{Y}_{11,36}\text{Ni}_{36,52}\text{Sn}_{32,75}$ ); темна фаза YNiSn).

Як і очікували, заміщення атомів меншого розміру Hf ( $r_{\text{Hf}} = 0,158$  нм) більшими атомами Y ( $r_{\text{Y}} = 0,180$  нм) приводить до збільшення значень періоду елементарної комірки  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  (рис. 2). Той факт, що значення  $a(x)$  в інтервалі концентрацій  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$   $x = 0-0,30$  практично збігаються з одержаними за розрахунками електронної структури, свідчить про реалізацію твердого розчину заміщення. Відхилення значень

періоду елементарної комірки  $a(x)$  від лінійної залежності при  $x > 0,30$  фіксує межу існування твердого розчину  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ .

Дослідження також підтвердили результат [5] стосовно неупорядкованості кристалічної структури  $n\text{-HfNiSn}$ , суть якої полягає у частковому, до  $\sim 1\%$ , зайнятті атомами  $\text{Ni}$  ( $3d^84s^2$ ) кристалографічної позиції  $4a$  атомів  $\text{Hf}$  ( $5d^26s^2$ ), що породжує у кристали структурні дефекти донорної природи, а електрони є основними носіями електрики.

Уточнення кристалічної структури  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  методом порошку з одночасним уточненням ізотропних параметрів атомного заміщення та зайнятості кристалографічної позиції  $\text{Hf}$  ( $4a$ ) засвідчило, що найменше значення коефіцієнта невідповідності моделі кристалічної структури та масиву брегівських відбиттів ( $R_{\text{Br}} = 2,8\%$ ) отримано для моделі, у якій зайнятість позиції атомів  $\text{Hf}(\text{Y})$  для  $x \geq 0,01$ , становить  $100\%$ . Отже, уведені у структуру атоми  $\text{Y}$  упорядковують кристалічну структуру  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ , що створює передумови для отримання матеріалу з однозначними та прогнозованими термоелектричними характеристиками.

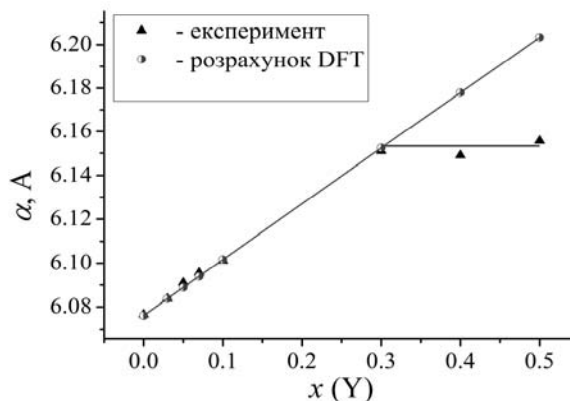


Рис. 2. Розрахована та експериментально отримана зміна значень періоду елементарної комірки  $a(x)$   $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ .

Процес упорядкування кристалічної структури напівпровідника під час легування атомами  $\text{Y}$ , окрім структурних особливостей, робить суттєвий внесок у перерозподіл електронної густини. Якщо у вихідній сполуці  $\text{HfNiSn}$  існують структурні дефекти донорної природи як наслідок витіснення до  $\sim 1\%$  атомів  $\text{Hf}$  атомами меншого розміру  $\text{Ni}$  [5], то процес легування напівпровідника атомами  $\text{Y}$  й упорядкування його кристалічної структури супроводжується, з одного боку, зменшенням кількості структурних дефектів донорної природи, оскільки атоми  $\text{Ni}$  покидають позицію атомів  $\text{Hf}$  ("заліковування" структурних дефектів донорної природи у позиції  $4a$ ). З іншого боку, оскільки атом  $\text{Y}$  ( $4d^15s^2$ ) має на один  $d$ -електрон менше, ніж атом  $\text{Hf}$ , то таке легування генеруватиме у кристали структурні дефекти акцепторної природи.

Для прогнозування поведінки рівня Фермі  $\varepsilon_F$ , ширини забороненої зони  $\varepsilon_g$  та кінетичних характеристик  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  проведено розрахунок густини електронних станів (DOS) (рис. 3). З огляду на результати структурних досліджень, згідно з якими уведення у сполуку  $\text{HfNiSn}$  атомів  $\text{Y}$  упорядковує її кристалічну структуру, розрахунок DOS проведено для випадку впорядкованого варіанта структури.

Як зазначено вище, уведення атомів  $\text{Y}$  у структуру сполуки  $\text{HfNiSn}$  супроводжується генеруванням акцепторів, тому легування напівпровідника  $n\text{-HfNiSn}$  електронного типу провідності найменшими концентраціями акцепторної домішки очікувано супроводжуватиметься збільшенням ступеня компенсації напівпровідника.

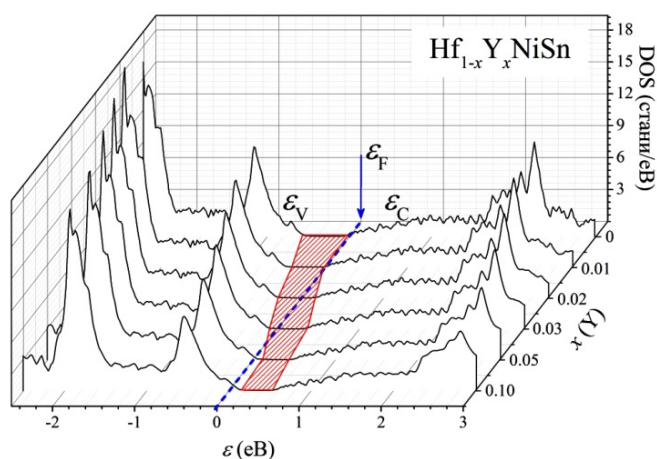


Рис. 3. Розрахунок густини електронних станів DOS  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ .

Як показано на рис. 3, у разі введення в  $n\text{-HfNiSn}$  найменш досяжних в експерименті концентрацій акцепторної домішки  $\text{Y}$  рівень Фермі  $\varepsilon_F$  починає дрейфувати від зони провідності ( $\varepsilon_C$ ), на відстані  $\sim 81,3$  меВ від якої він розташовувався [5], до середини забороненої зони  $\varepsilon_g$  (заштрихована ділянка на рис. 3), а далі до валентної зони ( $\varepsilon_V$ ), яку перетне за певних концентрацій  $\text{Y}$ . У випадку перетину рівнем Фермі  $\varepsilon_F$  середини забороненої зони ( $x \approx 0,02$ ) і подальшого руху в напрямі валентної зони зміниться тип провідності напівпровідника, а основними носіями струму стануть дірки. Подальше легування напівпровідника тепер діркового типу провідності акцепторами повинно супроводжуватися зменшенням ступеня компенсації. За концентрації  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$   $x \approx 0,05$  рівень Фермі  $\varepsilon_F$  перетне валентну зону і тепер зі збільшенням концентрації атомів  $\text{Y}$  дрейфуватиме по зоні неперервних енергій. У цьому разі зміниться механізм електропровідності. За концентрацій  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$   $0,01 < x < 0,05$  основним механізмом електропровідності є активація дірок з домішкового акцепторного рівня у валентну зону, при  $x \geq 0,05$  активація дірок припиниться, оскільки рівень Фермі знайде у валентну зону: відбудеться перехід провідності діелектрик–метал [1].

Окрім дрейфу рівня Фермі, зумовленого зміною ступеня компенсації напівпровідника, також зафіксовано і зменшення значень ширини забороненої зони  $\varepsilon_g$  від значень  $\varepsilon_g(x=0) = 514,3$  меВ до  $\varepsilon_g(x=0,10) = 431,8$  меВ. Прогнозована поведінка рівня Фермі  $\varepsilon_F$  супроводжується цікавими процесами зміни значень густини станів на рівні Фермі (див. рис. 3). Легування напівпровідника електронного типу провідності  $n$ -HfNiSn акцепторними домішками Y очікувано приводить до зменшення густини станів на рівні Фермі, а мінімум залежності  $g(\varepsilon_F)$  відповідає перетину рівнем Фермі середини забороненої зони напівпровідника. За концентрацій домішки Y, коли рівень Фермі перетне середину забороненої зони і наблизитиметься до валентної зони, густина станів на рівні Фермі почне прогнозовано зростати.

Наведені результати розрахунків зміни розподілу електронної густини  $i$ , зокрема, густини станів на рівні Фермі узгоджуються з результатами експериментальних вимірювань магнітної сприйнятливості  $\chi$  Hf<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>NiSn (рис. 4, а). Дослідження засвідчили, що зразки Hf<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>NiSn,  $x > 0,01$ , є парамагнетиками Паулі, у яких магнітна сприйнятливість визначена винятково електронним газом і є пропорційною до густини станів на рівні Фермі.

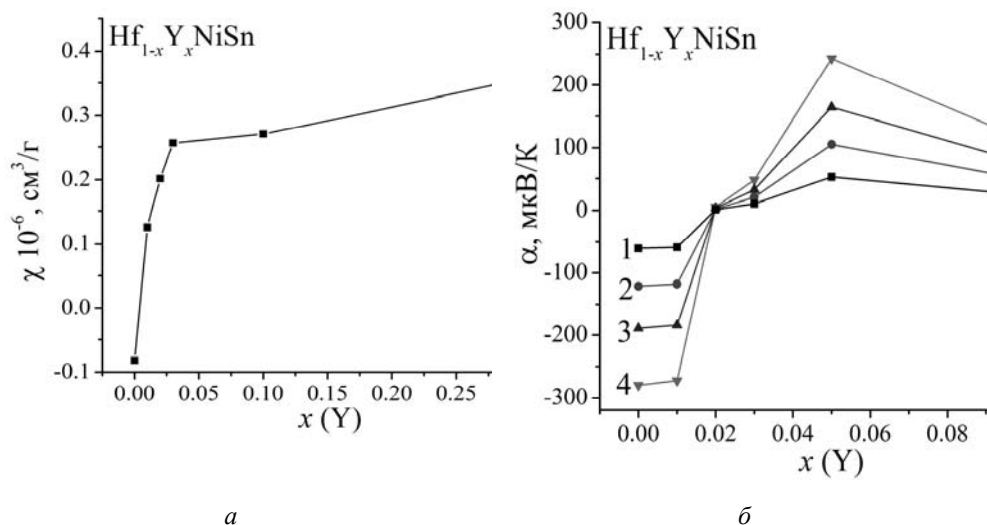


Рис. 4. Зміна значень магнітної сприйнятливості  $\chi$  (крива 1) (а) та коефіцієнта термо-е.р.с.  $\alpha$  (розрахунок) (б) Hf<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>NiSn за температур: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К.

Як показано на рис. 4, а, залежність  $\chi(x)$  на ділянці концентрацій  $x = 0,01-0,05$  змінюється з найбільшою швидкістю, що пов'язано, як засвідчують розрахунки, зі зміною густини станів на рівні Фермі DOS  $\varepsilon_F$ . У цьому контексті зазначимо, що базовий напівпровідник  $n$ -HfNiSn є не парамагнетиком Паулі, а слабким діаманетиком, про що свідчать від'ємні значення магнітної сприйнятливості:  $\chi(x = 0) = -0,082 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ . Тому збільшення густини станів на рівні Фермі не є причиною незначного зростання залежності  $\chi(x)$  на ділянці концентрацій  $x = 0-0,01$ . Зміна нахилу залежності  $\chi(x)$  при  $x \geq 0,05$  пов'язана із входженням рівня Фермі у валентну зону.

На підставі розрахунку електронної структури термоелектричних матеріалів  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ , отримано механізм прогнозування кінетичних характеристик напівпровідника, зокрема, коефіцієнта термо-е.р.с., питомого електроопору тощо. Для розрахунку коефіцієнта термо-е.р.с.  $\alpha$  як робочу формулу використано співвідношення [6]

$$\alpha = \frac{2\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left( \frac{d}{d\varepsilon} \ln g(\varepsilon_F) \right),$$

де  $g(\varepsilon_F)$  – густина станів на рівні Фермі. На рис. 4, б, як приклад, показано зміну значень коефіцієнта термо-е.р.с.  $\alpha(x)$   $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  за різних температур. Змінюючи концентрацію атомів Y, можна цілеспрямовано отримати в термоелектричному матеріалі високі як додатні, так і від'ємні значення коефіцієнта термо-е.р.с. та провідності, що слугує однією з умов отримання високих значень термоелектричної добротності.

Результати розрахунку густини електронних станів  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ , виконані на підставі структурних досліджень, підтверджують прогнозовану акцепторну природу структурних дефектів, генерованих у твердому розчині  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  у разі заміщення атомів Hf на Y. Подібні результати отримано під час легування напівпровідника HfNiSn заміщенням атомів Hf атомами Lu, що супроводжується як упорядкуванням структури вихідної сполуки, так і генеруванням структурних дефектів акцепторної природи, які змінюють ступінь компенсації напівпровідникового матеріалу  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  [7, 8]. Дослідження напівпровідникових твердих розчинів  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$  та  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$  засвідчили, що легування напівпровідника електронного типу провідності  $n$ -HfNiSn акцепторними домішками Co чи Rh приводить до зміни типу основних носіїв струму – від електронів до дірок [9, 10]. Заміщення атомів Sn у сполуці HfNiSn атомами Sb, які мають на один  $5p$ -електрон більше, ніж атом Sn, приводить до генерування структурних дефектів донорної природи [11]. Дослідження твердого розчину  $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  також засвідчує, що заміна  $p$ -елемента Sn у структурі HfNiSn значно більше впливає на її стабільність, аніж заміна атомів Hf чи Ni, оскільки система іонно-ковалентних зв'язків утворюється завдяки тетраедричній гібридації атомних орбіталей Sn і будь-яка суттєва зміна кількості валентних електронів на  $p$ -орбіталах приводить до утворення більш енергетично вигідних хімічних зв'язків і, як наслідок, до руйнування структури типу MgAgAs.

Отже, за результатами розрахунку густини електронних станів твердого розчину  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ , виконаних на підставі структурних досліджень, з'ясовано, що заміщення атомів Hf на Y генерує у  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  структурні дефекти акцепторної природи.

Результати електротранспортних досліджень напівпровідникового твердого розчину  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  дадуть змогу виявити відповідність результатів розрахунків реальним процесам у матеріалі.

1. Ромака В. А., Ромака В. В., Стадник Ю. В. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування. Львів: Вид.-во Львівської політехніки, 2011.
2. Roisnel 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.
3. Schruter M., Ebert H., Akai H. et al. 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.
4. Moruzzi V. L., Janak J. F., Williams A. R. Calculated electronic properties of metals. NY: Pergamon Press, 1978.
5. 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.
6. Cutler M., Mott N. F. Observation of Anderson localization in an electron gas // Phys. Rev. 1969. Vol. 181. P. 1336–1340.
7. Ромака В. А., Рогль П., Стадник Ю. В., Ромака Л. П., та ін. Структурні, енергетичні та кінетичні характеристики термоелектричного матеріалу  $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$  // Термоелектрика. 2014. № 2. С. 42–52.
8. Romaka V. A., Rogl P., Romaka V. V. et al. Features of the band structure and conduction mechanisms of n-HfNiSn semiconductor heavily Lu-doped // Semicond. Vol. 49. 2015. P. 290–297.
9. Ромака В. В., Стадник Ю., Ромака Л. та ін. Дослідження напівпровідникового твердого розчину  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ . І. Кристалічна і електронна структури // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2013. Вип. 54. Ч. 1. С. 122–128.
10. Ромака В. В., Стадник Ю., Ромака Л. та ін. Дослідження напівпровідникового твердого розчину  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ . І. Кристалічна та електронна структури // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2015. Вип. 56. Ч. 1. С. 115–121.
11. Ромака В. В., Стадник Ю., Ромака Л. та ін. Дослідження напівпровідникового твердого розчину  $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ . І. Кристалічна та електронна структури // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2014. Вип. 55. Ч. 1. С. 142–148.

**INVESTIGATION OF THE SEMICONDUCTIVE SOLID SOLUTION  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ .  
I. CRYSTAL AND ELECTRONIC STRUCTURE STUDY****Yu. Stadnyk<sup>1</sup>, L. Romaka<sup>1</sup>, V. V. Romaka<sup>2</sup>, V. Krayovskyy<sup>2</sup>, O. Huk<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Ivan Franko Lviv National University,  
Kyryla & Mephodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Lviv Polytechnic National University,  
S. Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine*

<sup>3</sup>*PAT NVO "Thermoprylad", Naukova Str., 3, 79060 Lviv, Ukraine,  
e-mail: stadnyk\_yuriy@franko.lviv.ua*

Crystal and electronic structures of the  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  semiconductive solid solution were investigated in the concentration region  $x = 0 - 0.30$ . The  $n$ - $\text{HfNiSn}$  ternary intermetallic semiconductor (MgAgAs structure type, space group  $F4-3m$ ) is doped by the Y impurity and the crystallographic characteristics of the obtained  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  solid solution were determined by X-ray diffraction. The alloys were prepared by arc melting the stoichiometric amounts of the constituent elements, annealed at 1073 K for 720 hours and cold water quenched. The diffraction data were collected at room temperature using Guinier-Huber image plate system powder diffractometer ( $\text{CuK}\alpha_1$  radiation). The static magnetic susceptibility  $\chi$  was measured by Faraday balance technique at 300 K in the magnetic fields up to 0.1 T. The limit of solubility of Y atoms in the  $\text{HfNiSn}$  stannide was established using X-ray and microprobe analyses ( $x \approx 0.3$ ). The mechanism of simultaneous generation of structural defects with the acceptor nature was established. The results of modeled crystal and electronic structures are in a good agreement with the results of the magnetic properties of  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  solid solution. The analysis of the possible mechanisms of conduction of the  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  semiconductive solid solution was carried out.

*Key words:* solid solution, crystal structure, electronic structure, semiconductor.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015  
Прийнята до друку 12.01.2016