

УДК 548.736.4

**ДОСЛІДЖЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ  
ZrNiSn<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>. I. КРИСТАЛІЧНА ТА ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРИ**

**В.В. Ромака<sup>1</sup>, Л. Ромака<sup>2</sup>, П. Рогл<sup>3</sup>, А. Горинь<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Національний університет “Львівська політехніка”,  
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна,  
e-mail:romakav@lp.edu.ua

<sup>2</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна,  
e-mail: romakal@franko.lviv.ua;

<sup>3</sup>Інститут фізичної хімії Віденського університету,  
A-1090, Відень, Австрія

Досліджено кристалічну та електронну структури напівпровідникового твердого розчину ZrNiSn<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> у концентраційному діапазоні  $x = 0-0,10$ . Проаналізовано можливі механізми провідності напівпровідника та спрогнозовано умови отримання максимальних значень коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*$ .

*Ключові слова:* твердий розчин, електронна та кристалічна структури.

Щораз більший інтерес до нелегованих та легованих інтерметалевих напівпровідників структурного типу MgAgAs зумовлений одночасно високими значеннями їхньої електропровідності  $\sigma$  та коефіцієнта термо-ЕРС  $\alpha$ , що, відповідно, забезпечує значні коефіцієнти термоелектричної потужності  $Z^*$  ( $Z^* = \alpha^2 \cdot \sigma$ ) і робить ці напівпровідники найбільш досліджуваними новими термоелектричними матеріалами [1]. Ми продовжуємо теоретичні та експериментальні дослідження впливу сильного легування інтерметалевого напівпровідника  $n$ -ZrNiSn на зміну його структурних, енергетичних та електрофізичних характеристик для визначення умов отримання максимальних значень термоелектричної потужності  $Z^*$  [2]. Нижче проаналізовано особливості зміни кристалічної та електронної структур ZrNiSn<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>.

Для прецизійного уточнення періодів елементарної комірки ZrNiSn<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> і визначення кристалографічних характеристик (координат атомів, теплових параметрів, зайнятості кристалографічних позицій) використовували масиви даних, одержані на автоматичному дифрактометрі Guinier-Huber image plate system (CuK $\alpha_1$ ;  $8^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ ) за наявності еталону Ge ( $a_{Ge} = 0,565791$  нм). Всі розрахунки, пов'язані з визначенням кристалічної структури методом порошку, виконували з використанням методу Рітвельда за допомогою програми CSD [3]. Уточнення кристалічної структури ZrNiSn<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> засвідчило, що легування  $n$ -ZrNiSn атомами Bi супроводжується упорядкуванням кристалічної структури. У праці [1] з'ясовано, що кристалічна структура нелегованої сполуки ZrNiSn є дефектною, кристалографічна позиція атомів Zr частково (~ 1 ат.%) зайнята атомами Ni. Ймовірно, у разі заміни незначної кількості ( $x=0,005$ ) атомів Sn атомами Bi у сполуці ZrNiSn атоми Ni повертаються у

власну кристалографічну позицію, що й приводить до різкого зменшення періоду елементарної комірки сплаву  $ZrNiSn_{0,995}Bi_{0,005}$ . Неадекватна зміна періоду елементарної комірки також була у твердих розчинах заміщення  $Zr_{1-x}R_xNiSn$  ( $R$ -рідкісноземельний елемент) за малих концентрацій ( $x = 0,005; 0,01$ )  $R$ -компонента [1]. Рентгеноструктурні дослідження свідчать, що в разі легування  $n$ - $ZrNiSn$  атомами  $Bi$  значення параметрів елементарної комірки (рис. 1,  $a$ ) майже монотонно зростають після упорядкування структури ( $x > 0,005$ ). Така поведінка  $a(x)$  є логічною, оскільки атомний радіус  $Bi$  ( $r_{Bi}=0,170$  нм) більший, ніж атомний радіус  $Sn$  ( $r_{Sn}=0,158$  нм). Рентгеновські фазовий та структурний аналізи також довели, що досліджувані зразки  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  є однофазовими (структурний тип  $MgAgAs$ , просторова група  $F43m$ ), а на дифрактограмах нема відбиттів, які можна було б ідентифікувати з неконтрольованими фазами. Фотографія поверхні зразка  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  (рис. 2), отримана за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (SEM), є однорідною, що засвідчує гомогенність отриманих зразків.

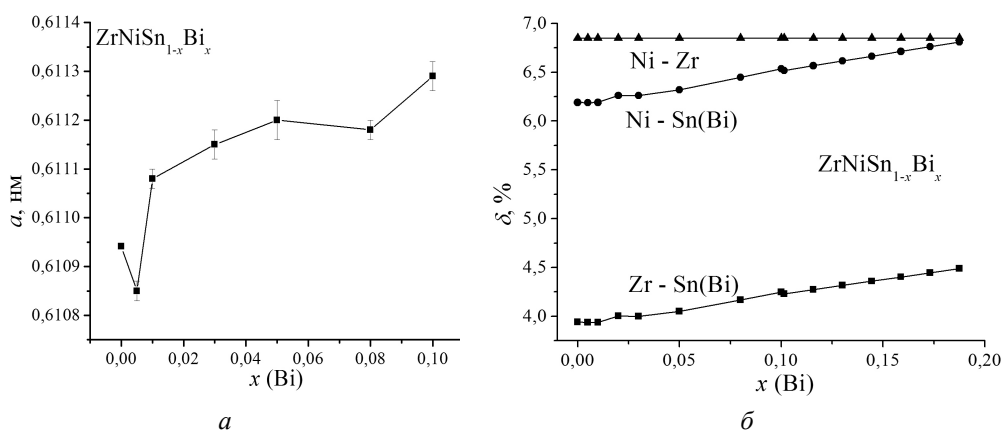


Рис. 1. Зміна значень параметра елементарної комірки  $a(x)$  ( $a$ ) та відносного скорочення міжатомних відстаней  $\delta(x)$  ( $b$ ) у кристалічній структурі  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$

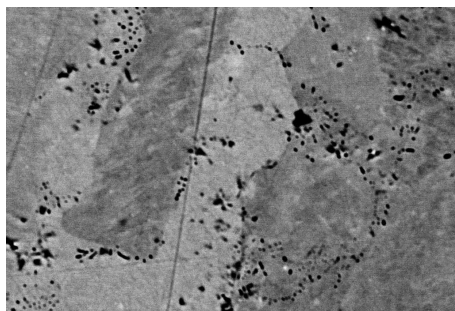


Рис. 2. Поверхня  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$   $\times 1320$

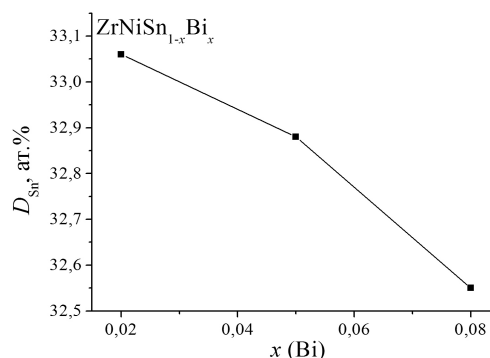


Рис. 3. Зміна значень концентрації атомів  $Sn$  у  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$

Кристалохімічним аналізом підтверджено, що міжатомні відстані Ni–Sn(Bi), Zr–Sn(Bi) та Ni–Zr є меншими, ніж сума відповідних атомних радіусів (див. рис. 1, б). Проте ця зміна щодо нелегованої сполуки є незначною. Це пов'язано з тим, що переважним чинником, який визначає розчинність Bi у ZrNiSn, є різниця в електронній будові атомів Sn та Bi, а саме – у конфігурації зовнішніх електронних рівнів. Для атомів Bi, на відміну від атомів Sn, менш характерна  $sp^3$ -гібридизація. Саме тому часткова заміна Sn на Bi призводить до руйнування структури типу MgAgAs, а сама розчинність буде незначною. Оскільки сполука ZrNiSn має напівпровідникові властивості, то заміщення атомів Sn ( $5s^25p^2$ ) атомами Bi ( $6s^26p^3$ ) супроводжується генеруванням структурних дефектів донорної природи і металізацією провідності ZrNiSn<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>.

Атоми Bi займають одну й ту ж (єдину) кристалграфічну позицію, а це дає змогу з високою точністю легувати напівпровідник та отримувати матеріал ZrNiSn<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> з наперед заданими характеристиками у діапазоні концентрацій  $x = 0-0,10$ . Експериментальним свідченням того, що в ZrNiSn<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> є монотонне та прогнозоване заміщення атомів Sn на атоми Bi, слугують результати досліджень зміни концентрації атомів Sn (рис. 3). Отже, на підставі структурних досліджень можемо прогнозувати відтворюваність та стабільність властивостей твердого розчину ZrNiSn<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>, що допоможе керувати основними фізичними закономірностями модифікації термоелектричних матеріалів на основі *n*-ZrNiSn.

Для прогнозування поведінки рівня Фермі  $\epsilon_F$ , значень електропровідності, коефіцієнта термо-ЕРС, магнітної сприйнятливості в разі легування інтерметалевого напівпровідника *n*-ZrNiSn домішкою Bi виконано розрахунок розподілу електронної густини (DOS) (метод Корінгі-Кона-Ростокера (KKR) в наближеннях когерентного потенціалу (CPA) та локальної густини (LDA)). Оскільки легування *n*-ZrNiSn домішкою Bi упорядковує кристалічну структуру, то розрахунки проведено для випадку упорядкованої кристалічної структури ZrNiSn<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>. На рис. 4 показано результати розрахунків розподілу електронної густини ZrNiSn<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> для концентрацій атомів Bi:  $x = 0$ ,  $x = 0,005$ ,  $x = 0,05$ ,  $x = 0,10$ .

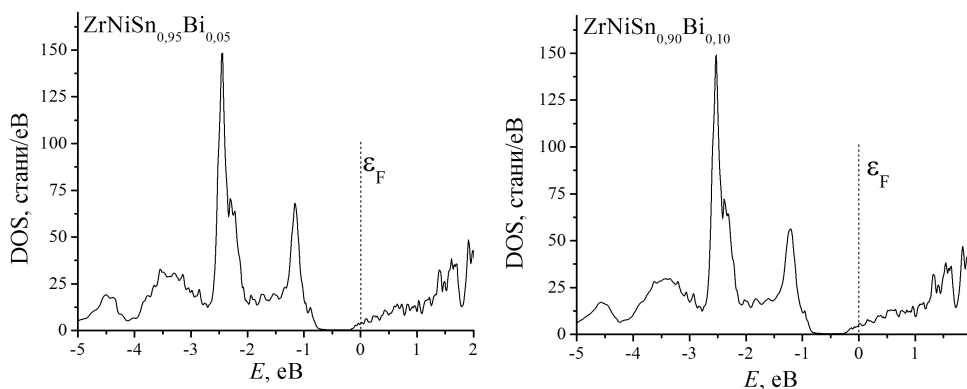


Рис. 4. Розподіл густини станів (DOS) ZrNiSn<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>

Заміна атомів Sn на Bi не змінює спостережуваної форми розподілу електронної густини відповідно до сильної гібридизації між усіма елементами. Легування *n*-ZrNiSn донорною домішкою Bi супроводжується дрейфом рівня Фермі у напрямі зони провідності з подальшим її перетином та металізацією провідності. За певних

концентрації атомів Ві рівень Фермі перетне дно зони провідності й увійде в зону неперервних енергій – відбудеться перехід провідності діелектрик–метал (перехід Андерсона). Відповідно до цього, значення коефіцієнта термо-ЕРС  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  не змінять знака, а електрони залишатимуться основними носіями електричного струму. У цьому контексті зазначимо, що в разі перетину рівнем Фермі зони провідності  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  за певної концентрації атомів Ві повинні виконуватись умови отримання максимальних значень коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*$  [2]. Це робить названий матеріал перспективним термоелектричним матеріалом з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну. В експерименті також повинно бути зменшення значень енергії активації з рівня Фермі на край рухливості зони провідності з наближенням рівня Фермі до дна зони провідності. Розрахунок густини станів на рівні Фермі  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  засвідчує, що визначальним є внесок  $d$ -електронів Ві.

Експериментальні результати дослідження польових та концентраційних залежностей магнітної сприйнятливості ( $\chi$ )  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  підтверджують висловлені вище міркування щодо зміни електронного стану напівпровідника. Відомо, що інтерметалевий напівпровідник  $n$ - $ZrNiSn$  є слабким діаманетиком ( $\chi = -0,07 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ ). Уведення незначних концентрацій атомів Ві супроводжується зміною магнітного стану – від слабого діаманетика до парамагнетика Паулі (рис. 5). У такому випадку магнітні властивості твердого розчину  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  визначатимуться магнітною сприйнятливістю основних носіїв струму (електронів –  $n$ ), зокрема, їхньою концентрацією (для парамагнетика Паулі значення  $\chi \sim n$ ). Оскільки атоми Ві, займаючи кристалографічну позицію атомів Sn, генерують у кристалі дефекти донорної природи, що призведе до зростання концентрації вільних електронів, то подібним чином повинні змінюватися значення магнітної сприйнятливості. На рис. 5 зображено залежність  $\chi(x)$   $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ , побудовану на підставі результатів експериментальних досліджень при  $T = 300 \text{ К}$  та напруженості магнітного поля  $H = 0,5 \text{ Тл}$ , і теоретично розраховану зміну значень густини станів на рівні Фермі.

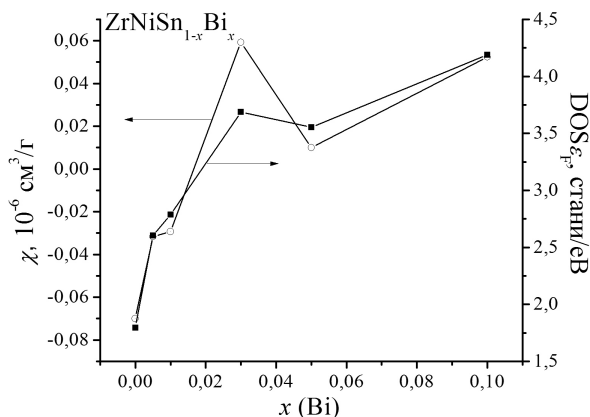


Рис. 5. Зміна значень магнітної сприйнятливості  $\chi$  (експеримент) та густини станів на рівні Фермі ( $DOS_{E_F}$ )  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$

Можемо переконатися, що ці залежності є подібними. Цей та інші експериментальні результати підтвердили, що запропонована нами модель зміни кристалічної структури твердого розчину  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  та результати розрахунку розподілу електронної густини адекватно відображають фізичні процеси в речовині.

Отже, дослідження кристалічної та електронної структур  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  засвідчили, що легування  $n$ - $ZrNiSn$  домішкою  $Bi$  дає змогу прогнозувати отримання термоелектричних матеріалів з наперед заданими властивостями, керувати їхніми характеристиками, а  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  може бути перспективним термоелектричним матеріалом зі стабільними характеристиками та привабливим для практичної реалізації.

Роботу виконано в рамках грантів Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України (№ ДР 0111U001088).

1. *Ромака В.А., Ромака В.В., Стадник Ю.В.* Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування. Львів: Вид-во Львів. політехніки, 2011.
2. *Romaka V.A., Frushart D., Stadnyk Yu.V. et al.* Conditions for attaining the maximum values of thermoelectric power in intermetallic semiconductors of the  $MgAgAs$  structural type // *Semiconductors*. 2006. Vol. 40. N 11. P. 1275–1281.
3. *Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalii P.Yu. et al.* CSD – universal program package for single crystal or powder structure data treatment // *12 Eur. Crystallogr. Meeting / Coll. Abstr.* Vol. 3. Moscow: Nauka, 1989. P. 155.

## INVESTIGATION OF $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$ SEMICONDUCTOR SOLID SOLUTION.

### I. CRYSTAL AND ELECTRONIC STRUCTURES

V.V. Romaka<sup>1</sup>, L. Romaka<sup>2</sup>, P. Rogl<sup>3</sup>, A. Horyn<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*National University “Lvivska Politechnika”,  
Bandera Street 12, 79013 Lviv, Ukraine,  
e-mail:romakav@lp.edu.ua*

<sup>2</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,  
e-mail: romakal@franko.lviv.ua*

<sup>3</sup>*Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien,  
A-1090 Wien, Austria*

The crystal and electronic structures of  $ZrNiSn_{1-x}Bi_x$  semiconductor solid solution in the  $x = 0-0.10$  concentration range were investigated. Analysis of possible mechanisms of semiconductor conduction was carried out and conditions for obtaining maximum values of thermoelectric power factor ( $Z^*$ ) were predicted.

*Key words:* solid solution, electronic and crystal structures.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА  
ZrNiSn<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>. I. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРЫ****В.В. Ромака<sup>1</sup>, Л. Ромака<sup>2</sup>, Р. Rogl<sup>3</sup>, А. Горынь<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Национальный университет “Львовская политехника”,  
ул. С. Бандеры, 12, 79013 Львов, Украина,  
e-mail:romakav@lp.edu.ua

<sup>2</sup>Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,  
e-mail: romakal@franko.lviv.ua

<sup>3</sup>Институт физической химии Венского университета,  
A-1090, Вена, Австрия

Исследовано кристаллическую и электронную структуры полупроводникового твердого раствора ZrNiSn<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> в концентрационном диапазоне  $x = 0 - 0,10$ . Проанализировано возможные механизмы проводимости полупроводника и спрогнозировано условия получения максимальных значений коэффициента термоэлектрической мощности  $Z^*$ .

*Ключевые слова:* твердый раствор, электронная и кристаллическая структуры

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011