

УДК 548.736.4

ДОСЛІДЖЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$

**Ю. Стадник¹, В. В. Ромака², В. А. Ромака²,
В. Крайовський², З. Рикавець², О. Гук³**

¹Львівський національний університет ім. І. Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: stadnyk_yuriy@franko.lviv.ua;

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

³ПАТ НВО “Термоприлад”,
вул. Наукова, 3, 79060 Львів, Україна

Досліджено кристалічну та електронну структури, електрокінетичні та енергетичні характеристики напівпровідникового твердого розчину $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ (структурний тип MgAgAs). Показано, що введення у сполуку HfNiSn найменших концентрацій Er упорядковує її кристалічну структуру та перерозподіляє густину електронних станів. При цьому зменшується кількість структурних дефектів донорної природи при залишенні атомами Ni позиції Hf (4a) («заліковування» дефектів) та одночасно генеруються дефекти акцепторної природи, оскільки Er ($5d^06s^2$) володіє меншою кількістю *d*-електронів, ніж Hf.

Ключові слова: кристалічна структура, дефект, електропровідність, коефіцієнт термо-ерс.

У праці наведено результати дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ (структурний тип MgAgAs), зокрема, вплив легуючої домішки Er на зміну його структурних, енергетичних та кінетичних характеристик, що дало змогу ідентифікувати механізми електропровідності. Цікавість до термоелектричних матеріалів на основі твердих розчинів фаз пів-Гейслера HfNiSn , ZrNiSn та TiNiSn зумовлена одночасно високими значеннями електропровідності та коефіцієнта термо-ерс [1], що забезпечує високу ефективність перетворення теплової енергії в електричну. Перелічене вище робить ці тверді розчини одними з найбільш перспективних термоелектричних матеріалів. У праці [2] виявлено невідповідність результатів електрокінетичних і магнітних досліджень $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ з результатами розрахунку зміни густини електронних станів (DOS), що є проявом складного механізму генерування у кристалі структурних дефектів донорної та акцепторної природи. Подібні результати отримано під час легування напівпровідника HfNiSn заміщенням атомів Hf атомами Y, що

супроводжується як упорядкуванням структури вихідної сполуки, так і генеруванням структурних дефектів акцепторної природи, які змінюють ступінь компенсації напівпровідникового матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ [3]. Дослідження твердого розчину $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ продовжує вивчення цієї проблеми.

Зразки синтезовано методом електродугового плавлення з наступним гомогенізуючим відпалюванням упродовж 720 год за температури 1 073 К у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Масиви дифракційних даних отримані з використанням дифрактометра Guinier-Huber image plate system (випромінювання $\text{CuK}\alpha_1$), а структурні характеристики розраховані за допомогою програми Fullprof [4]. Хімічний та фазовий склади зразків контролювали за допомогою скануючого електронного мікроскопа Carl Zeiss DSM 962 з системою Link EDX. Розрахунки електронної структури проводили методом функцій Гріна (KKR) [5] з використанням обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi–Janak–Williams [6]. Температурні і концентраційні залежності питомого опору (ρ) (двозондовий метод) та коефіцієнта термо-ерс (α) стосовно міді вимірювали в діапазоні температур $T=80\text{--}400$ К.

Мікрозондовий аналіз синтезованих зразків показав їх відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівські фазовий та структурний аналізи засвідчили, що зразки не містять слідів інших фаз. Заміщення атомів Hf ($r_{\text{Hf}} = 0,158$ нм) на атоми Er ($r_{\text{Er}} = 0,176$ нм) приводить до збільшення значення параметра елементарної комірки $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ (рис. 1).

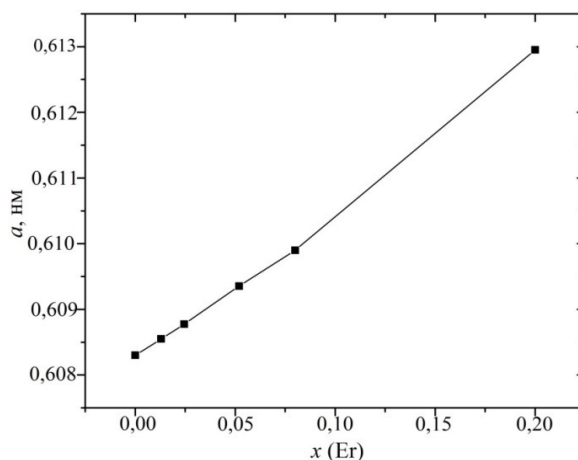


Рис. 1. Зміна значень параметра елементарної комірки $a(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$

Уточнення кристалічної структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ методом Рітвельда підтвердило результат [7] стосовно неупорядкованості структури HfNiSn , пов'язаної з частковою, до ~1%, заповненістю атомами Ni кристалографічної позиції $4a$ атомів Hf. Враховуючи, що Ni ($3d^84s^2$) володіє більшою кількістю d -електронів, ніж Hf ($5d^26s^2$), то у кристалі генерується дефект донорної природи. Уведення атомів Er упорядковує кристалічну структуру і атоми Ni покидають позицію атомів Hf ($4a$). Тобто, в $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$, $x = 0\text{--}0,01$

одночасно відбувається зменшення кількості донорів (атоми Ni покидають позицію $4a$ атомів Hf) та збільшенням кількості акцепторів (атоми Er займають позицію атомів Hf). За концентрацій $x > 0,01$, коли атоми Ni покинуть позицію $4a$ атомів Hf, у кристалі наростає концентрація акцепторів, відповідно, повинен змінитися тип основних носіїв струму, а ступінь компенсації має зменшуватися [1].

Розрахунок електронної структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ проводили для моделювання механізмів електропровідності, поведінки рівня Фермі тощо. Оскільки уведення атомів Er у сполуку HfNiSn впорядковує її кристалічну структуру, розрахунок (DOS) проведено для випадку впорядкованого варіанта структури (рис. 2, *a*). Уведення у HfNiSn найменших концентрацій Er спричиняє дрейф рівня Фермі ε_F від зони провідності ε_C до валентної зони ε_V , яку перетне при $x \approx 0,04$. Дрейф рівня Фермі ε_F означає також зміну співвідношення основних носіїв струму. За концентрацій $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$, $x < 0,02$, коли рівень Фермі ε_F перебуває між зоною провідності ε_C та серединою ε_g , електрони є основними носіями струму. За $x > 0,02$ і аж до перетину ε_F валентної зони дірки є основними носіями електрики. Крім того, уведення атомів Er приводить до зменшення густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$, а мінімум залежності $g(\varepsilon_F)$ відповідає перетину ε_F середини забороненої зони. За концентрацій Er, коли рівень ε_F перетне середину забороненої зони, густина станів на рівні Фермі почне наростати (рис. 2, *б*).

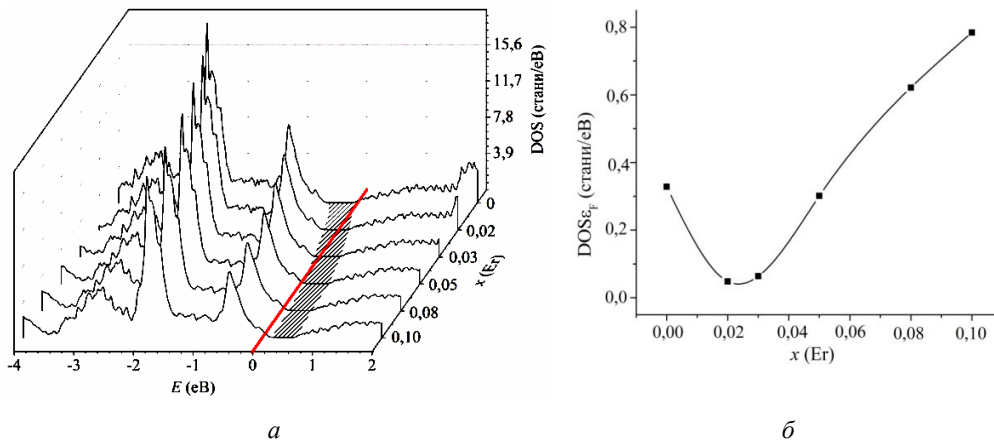


Рис. 2. Розподіл загальної густини електронних станів DOS (*a*) та густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ (*б*) $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$

Отже, результати розрахунку густини електронних станів $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$, виконані на основі структурних досліджень, підтверджують лише акцепторну природу генерованих у кристалі структурних дефектів.

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$, $x = 0-0,10$ наведено на рис. 3, 4.

З високотемпературних активаційних ділянок залежностей $\ln\rho(1/T)$ обчислено значення енергії активації з рівня Фермі ε_F у зони неперервних енергій ε_1^p , а з таких же залежностей $\alpha(1/T)$ – значення енергій активації ε_1^a , що дають значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій [1].

З рис. 4, б бачимо, що коефіцієнт термо-ерс HfNiSn має від'ємні значення [1, 7]. Уведення найменшої концентрації Er приводить до зміну типу провідності Hf_{1-x}Er_xNiSn: за $x > 0,01$ значення коефіцієнта термо-ерс стають додатними в усьому діапазоні температур, указуючи, що рівень Фермі ε_F розташований ближче до валентної зони, ніж до зони провідності. Така поведінка рівня Фермі ε_F була передбачена розрахунками електронної структури Hf_{1-x}Er_xNiSn і є наслідком появи у кристалі дефектів акцепторної природи.

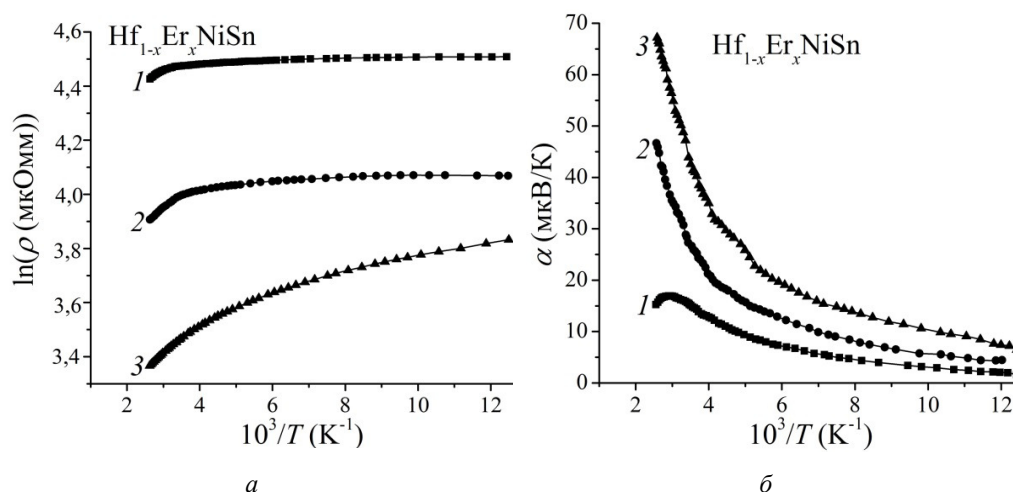


Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору ρ (а) та коефіцієнта термо-ерс α (б) Hf_{1-x}Er_xNiSn за різних концентрацій: 1 – $x=0,02$; 2 – $x=0,05$; 3 – $x=0,10$

Про це свідчать також залежності зміни значень питомого електроопору в усьому температурному та концентраційному діапазонах (рис. 4, а).

Уведення атомів Er зумовлює стрімке зменшення значень питомого електроопору, наприклад, при 80 K, від $\rho(x=0) = 1029,1$ мкОм·м до $\rho(x=0,02) = 90,8$ мкОм·м. Річ у тім, що концентрація генерованих акцепторів за концентрації Er ($x = 0,02$) є занадто великою і ми перестрибуємо проміжок концентрацій, за яких рівень Фермі рухався би від краю зони провідності до середини забороненої зони, що супроводжувалося би ростом значень електроопору через зменшення густини станів на рівні Фермі у напівпровіднику електронного типу провідності за його легування акцепторами.

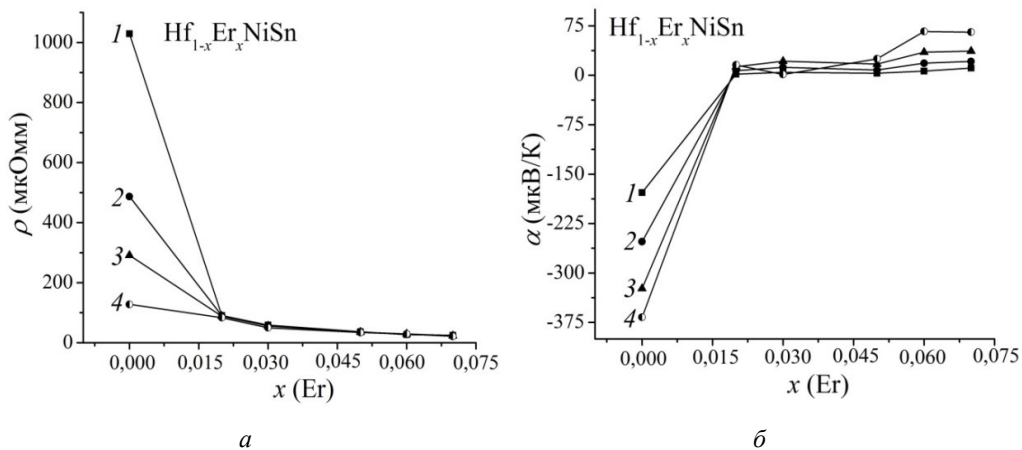


Рис. 4. Зміна значень питомого електропору ρ (а) та коефіцієнта термо-ерс α (б) $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ за різних температур: 1 – $T=80$ К; 2 – $T=160$ К; 3 – $T=250$ К; 4 – $T=380$ К

З іншого боку, характер зміни енергетичних характеристик $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$, отриманих з експериментальних досліджень (рис. 3), засвідчує, що уведення атомів Er у структуру сполуки HfNiSn супроводжується, як і у випадку [2], генеруванням структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Так, з рис. 5 бачимо, що найменші концентрації Er приводить до зменшення значень енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$. Значення енергії $\varepsilon_1^p(x)$ для HfNiSn відображає енергетичну щілину між положенням рівня Фермі ε_F та краєм зони провідності, а у випадку $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ – енергетичну щілину між положенням ε_F та краєм валентної зони.

На рис. 5 показано, що швидкість руху рівня Фермі ε_F до краю валентної зони є різною на різних концентраційних ділянках: на ділянці $x=0-0,02$ швидкість руху $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 33$ меВ/%Er, а на ділянці $x = 0,05-0,07$ – $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 2,5$ меВ/%Er. Оскільки концентрація атомів Er зростає за лінійним законом, то за таким же законом у кристалі виникають структурні дефекти акцепторної природи. Виникає запитання, чому рівень Фермі не рухається до краю валентної зони за таким же законом? Можна припустити, що у кристалі, крім акцепторів, генеруються також і донори, швидкість генерування яких наростає за збільшення концентрації Er.

Одночасне генерування з різною швидкістю дефектів донорної та акцепторної природи буде супроводжуватися зміною ступеня компенсації напівпровідника, а також зміною амплітуди модуляції зон неперервних енергій $\varepsilon_1^a(x)$ за законом, що свідчить про співвідношення іонізованих акцепторів та донорів. На рис. 5 показано зміну значень енергії активації $\varepsilon_1^a(x)$, яка пропорційна амплітуді модуляції зон неперервних енергій $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$. Можемо бачити, що у випадку HfNiSn амплітуда модуляції становить $\varepsilon_1^a(x=0)=50,9$ меВ, а додавання у напівпровідник тепер діркового типу провідності

$\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ акцепторної домішки Er зменшує ступінь компенсації, що відображається зменшенням значень амплітуди модуляції від $\varepsilon_1^\alpha(x=0,02) = 32$ меВ до $\varepsilon_1^\alpha(x=0,07) = 16$ меВ. Як і у випадку $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{NiSn}$ [2], можна припустити, що у кристалі $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ одночасно з акцепторами генеруються структурні дефекти донорної природи у вигляді вакансій (γ) в позиції атомів Sn (4b). У цьому випадку формула сполуки зміниться: $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}_{1-\gamma}$, а кристалічна структура залишиться впорядкованою.

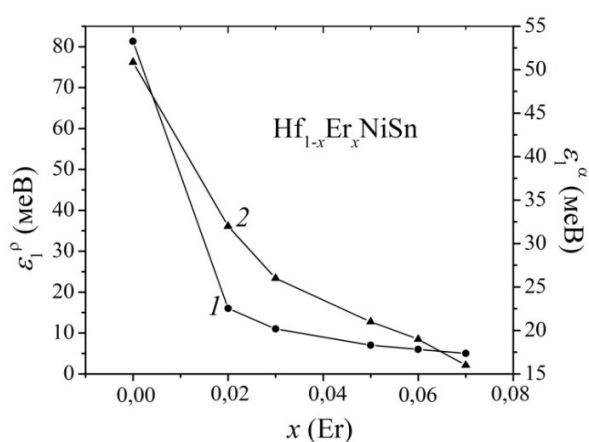


Рис. 5. Зміна значень енергій активації ε_1^p (1) та ε_1^α (2) $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$

Отже, внаслідок комплексного дослідження кристалічної та електронної структур, електрокінетичних та енергетичних характеристик твердого розчину $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ встановлено механізми одночасного генерування у кристалі дефектів акцепторної та донорної природи, які визначають механізми електропровідності термоелектричного матеріалу.

1. Ромака В. А., Ромака В. В., Стадник Ю. В. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування. Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2011. 488 с.
2. 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 // Semiconductors. 2015. Vol. 49. № 3. P. 290–297.
3. Стадник Ю., Ромака Л., Ромака В. В. та ін. Дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$. I. Дослідження кристалічної та електронної структур // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2016. Вип. 57. С. 155–162.
4. 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.

5. *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.
6. *Moruzzi V. L., Janak J. F., Williams A. R.* Calculated electronic properties of metals // New York: Pergamon Press, 1978. 348 p.
7. *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.

INVESTIGATION OF $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ SEMICONDUCTING SOLID SOLUTION

**Yu. Stadnyk¹, V. V. Romaka², V. A. Romaka²,
V. Krajovsky², Z. Rykavets², O. Guk³**

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mephodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: stadnyk_yuriy@franko.lviv.ua;*

²*Lviv Polytechnic National University,
S. Bandery Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine;*

³*PAT NVO "Termoprylad",
Naukova Str., 3, 79060 Lviv, Ukraine*

The crystal and electronic structure together with the electrokinetic and energetic characteristics of the $\text{Hf}_{1-x}\text{Er}_x\text{NiSn}$ semiconducting solid solution (MgAgAs structure type) were investigated. 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 powder patterns were obtained on Guinier-Huber image plate system powder diffractometer ($\text{CuK}\alpha_1$ radiation). It was shown that up to $x(\text{Er}) = 0.30$ the samples are pure. The smallest experimentally available concentrations of Er lead to ordering of the initial crystal structure HfNiSn and affect the electronic density of states. The Fermi level shifts toward the valence band through the bottom of the energy gap. The number of initial structural defects decreases with simultaneous generation of new structural defects of acceptor nature due to the difference of the number of valence d -electrons in Er and Hf. The electrokinetic properties could be described within the Shklovskii-Efros theory.

Key words: Thermoelectric material, band structure, crystal structure, half-Heusler phases.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2016

Прийнята до друку 04.01.2017