

А.М. Горинь, Ю.В. Стадник, В.В. Ромака, П.К. Стародуб,  
Н.О. Мельниченко, Ю.К. Гореленко

## Кристалічна, електронна структура та електрокінетичні властивості твердого розчину заміщення $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$

Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна, E-mail: [a\\_horyn@franko.lviv.ua](mailto:a_horyn@franko.lviv.ua)

Досліджено кристалічну структуру, температурні залежності питомого електроопору, коефіцієнта термо-ерс, відносно міді, для твердого розчину заміщення  $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$  (half-Heusler alloys) у температурному інтервалі 80-380 К. В рамках самоузгодженого методу Коррингі-Кона-Ростокера у наближенні когерентного потенціалу (KKR – CPA – LDA) проведено розрахунок густини електронних станів. Результати розрахунку DOS добре узгоджуються з експериментальними результатами. Встановлено, що атоми Тулію відіграють роль дефектів акцепторної природи при заміщенні атомів цирконію у сполуці  $ZrNiSn$ .

**Ключові слова:** напів-Гейслерові фази, напівпровідник, електропровідність, термо-ерс.

*Стаття поступила до редакції 12.07.2010; прийнята до друку 15.03.2011.*

### Вступ

З огляду на зростаючий інтерес до напівпровідників структурного типу (СТ)  $MgAgAs$  (half-Heusler compound), як до нових перспективних термоелектричних матеріалів [1-4], запропонована робота є продовженням наших досліджень щодо вивчення впливу різного роду домішок на кристалічну структуру, електрофізичні та термоелектричні властивості сполуки  $ZrNiSn$ . Варто нагадати, що на сьогодні відомо більше сотні сполук СТ  $MgAgAs$ , властивості яких ще не вивчалися або вивчені не достатньо.

Підходи до опису традиційних напівпровідників і сильно легованих, до яких належать напівпровідники СТ  $MgAgAs$ , принципово відрізняються. У випадку сильно легованих напівпровідників електрон розглядається не у періодичному потенціалі кристалічної ґратки, а в хаотичному полі домішки [5]. Сильно легований напівпровідник являє собою неупорядковану систему, подібну до аморфних систем. Що стосується поняття «аморфний», то у випадку твердих розчинів заміщення на базі сполук СТ  $MgAgAs$  наявною є «ідеальна» кристалічна ґратка вихідної тернарної сполуки, а неупорядкованість обумовлена тим, що її вузли частково зайняті атомами легуючого компонента з ймовірністю, що дорівнює концентрації компонента-замісника [6]. Тобто у таких твердих розчинах існує композиційний безпорядок (безпорядок заміщення). Вплив електростатичної взаємодії різного роду заряджених дефектів, розміщення яких має статистичний

флуктуаційний характер, значно впливає на зонну структуру напівпровідника, призводить до флуктуації потенціального рельєфу і модуляції зон неперервних енергій. Теорія сильно легованого і повністю компенсованого напівпровідника [7] передбачає, що максимальна амплітуда флуктуацій (модуляції) зон неперервних енергій дорівнює половині ширини забороненої зони, а рівень Фермі ( $E_F$ ), при цьому, розміщується посередині забороненої зони. Експериментальні результати, наведені у [8-11], на прикладі твердих розчинів заміщення СТ  $MgAgAs$ , підтверджують теоретичні висновки робіт [5,7] відносно енергетичних особливостей повністю компенсованих напівпровідників у моделі аморфного напівпровідника.

В попередніх роботах ми аналізували особливості впливу сильного легування інтерметалічних сполук СТ  $MgAgAs$  акцепторними, або донорними, домішками на їх кристалічну та електронну структури, а також на електрокінетичні та магнітні характеристики [8-11]. Ці дослідження дозволили визначити роль домішкових зон у провідності інтерметалічних напівпровідників і запропонувати моделі їх перебудови залежно від концентрації та типу домішок. Крім того вдалося сформулювати умови досягнення максимального значення коефіцієнта термоелектричної потужності [12], що є надзвичайно актуальним з практичного боку.

У роботі [11] наведено експериментальні результати дослідження впливу сильного легування акцепторною домішкою  $Eg$  на електропровідність та

термо-ерс напівпровідника  $n$ -ZrNiSn. Тому цікавим є дослідження впливу на фізичні властивості легування напівпровідника ZrNiSn акцепторною домішкою, а саме, заміщення атомів Zr ( $4d^25s^2$ ) на атоми Tm ( $4f^{12}5d^16s^2$ ). Зважаючи на те, що в інтерметалічних сполуках рідкісноземельні елементи (R) виявляють головним чином валентний стан  $R^{+3}$ , таке заміщення ймовірно буде призводити до зміни знаку основних носіїв струму, а також до переходу провідності діелектрик-метал. Пропонована робота є логічним продовженням досліджень впливу сильного легування інтерметалічних напівпровідникових сполук СТ MgAgAs різного типу домішками з метою пошуку та оптимізації їх властивостей як термоелектричних матеріалів.

### I. Методика експерименту

Зразки сплавів твердого розчину  $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$  ( $x = 0-0,1$ ) виготовлено методом електродугового сплавлення вихідних компонентів в атмосфері очищеного аргону. Для приготування зразків використовували метали із вмістом основного компоненту (мас. %): Tm – 99,9, Zr – 99,96, Ni – 99,99, Sn – 99,999. Гомогенізуючий відпал провели у вакуумованих ампулах з кварцевого скла при  $800^\circ C$  впродовж 1000 год. з наступним гартуванням у холодній воді.

Рентгенофазовий та структурний аналізи сплавів виконано за дифрактограмами, одержаними на дифрактометрі Guinier-Huber (Cu  $K\alpha$ -випромінювання). Параметри ґратки обчислено за допомогою пакету програм WinPLOTR [13]. Питомий електроопір ( $r$ ), коефіцієнт термо-ерс ( $\alpha$ ), щодо міді, поміряно в інтервалі температур 80 – 380 К. Методики вимірювань фізичних властивостей описано у роботі [14]. Розрахунок розподілу густини електронних станів проведено методом Корринґи-Кона-Ростокера у наближенні когерентного потенціалу та локальної густини (KKR – CPA – LDA) [15].

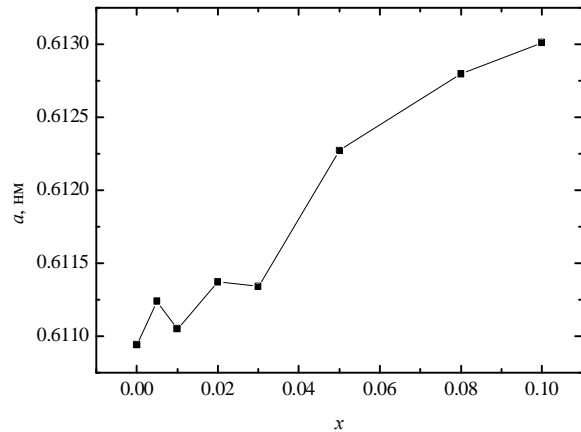


Рис. 1. Зміна параметра елементарної комірки твердого розчину  $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ .

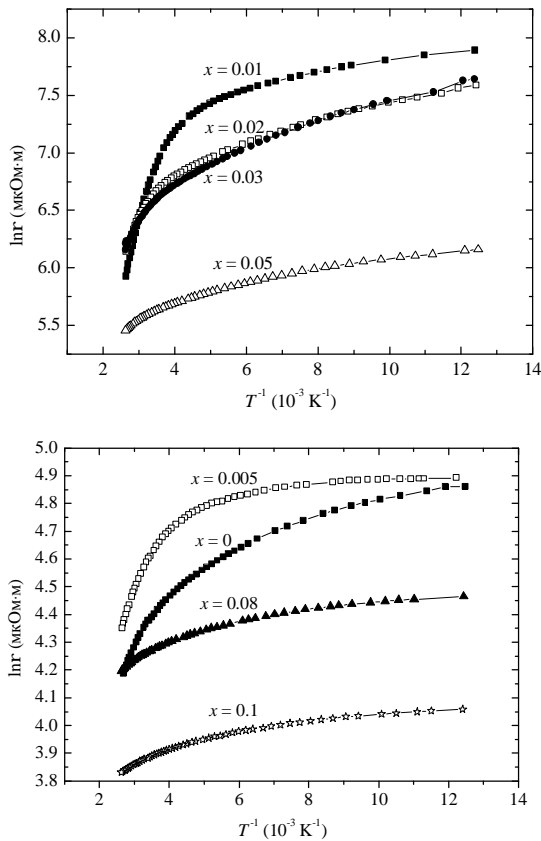
### II. Результати експерименту та їх обговорення

Рентгенофазовий та структурний аналізи досліджених зразків твердого розчину  $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$  виявили, що вони є однофазними і кристалізуються у СТ MgAgAs. Параметри ґратки усіх зразків визначено за даними дифрактометрії методом порошку і наведено на рис. 1. Відсутність на всіх дифрактограмах  $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$  брегівських відбиттів, які можна було би ідентифікувати як неконтрольовані домішки, дозволяє стверджувати, що атоми Тулію найбільш ймовірно заміщають у кристалічній решітці атоми Zr. Як бачимо з рис. 1, параметр елементарної комірки твердого розчину заміщення  $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$  монотонно зростає при заміщенні атомів меншого розміру ( $r_{Zr} = 0,160$  нм) на більші атоми ( $r_{Tm} = 0,175$  нм). Однак, за малих концентрацій Tm ( $x = 0,01$  та  $0,03$ ) наявним є незначне зменшення параметра комірки, як це мало місце у твердому розчині  $Zr_{1-x}Er_xNiSn$  [11] і яке може бути пов'язане із заповненням дефектів структури вихідної сполуки (ZrNiSn), де зайнятість кристаліграфічних позицій атомів Zr і Ni складає 90,0 % і 91,6 %, відповідно. Відхилення від правила

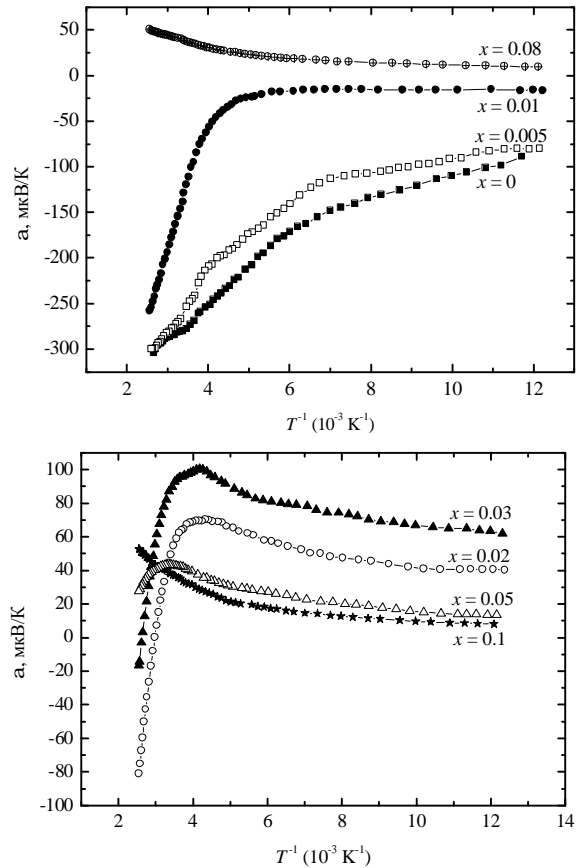
Таблиця

Електрофізичні та електронно-енергетичні характеристики сплавів твердого розчину  $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$

Сплав	$\alpha$ , мкВ/К		$\rho$ , мкОм·м		$\epsilon_1^T$ , меВ
	90 К	380 К	80 К	380 К	
ZrNiSn	-98,3	-305,8	128,5	64,6	28,9
$Zr_{0,995}Tm_{0,005}NiSn$	-80,5	-299,9	133,9	78,0	32,0
$Zr_{0,99}Tm_{0,01}NiSn$	-13,6	-249,4	2653,2	372,3	109,5
$Zr_{0,98}Tm_{0,02}NiSn$	41,6	-65,1	2072,0	492,6	75,8
$Zr_{0,97}Tm_{0,03}NiSn$	63,9	0,5	1963,8	466,2	45,2
$Zr_{0,95}Tm_{0,05}NiSn$	17,0	29,8	480,6	236,0	22,8
$Zr_{0,92}Tm_{0,08}NiSn$	12,0	46,2	85,5	65,9	9,3
$Zr_{0,90}Tm_{0,10}NiSn$	7,5	52,1	58,1	46,0	6,4



**Рис. 2.** Температурні залежності питомого електроопору сплавів твердого розчину  $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ .



**Рис. 3.** Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс твердого розчину  $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ .

Вегарда спостерігається також у твердих розчинах  $ZrNiSn_{1-x}In_x$  і  $TiNiSn_{1-x}In_x$  [16,17], де при незначних концентраціях елемента-замісника спостерігається зменшення параметра ґратки, незважаючи на те, що атомний радіус In перевищує атомні радіуси всіх інших елементів, що складають тверді розчини. За цих же концентрацій In спостерігається покращення структурної досконалості зразків та екстремальна зміна фізичних властивостей [16,17].

Враховуючи той факт, що Тулій у сплавах твердого розчину  $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$  є акцептором відносно Цирконію, а заміщення найбільш ймовірно відбувається саме у кристалографічні позиції атомів Цирконію, то така заміна компонентів є рівнозначною введенню у сполуку  $ZrNiSn$  акцепторної домішки. При цьому концентрація домішок акцепторної природи змінюється пропорційно до концентрації Тулію у  $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ .

Відомо, що інтерметалічні напівпровідники СТ MgAgAs (так звані напів-Гейслерові фази)  $TiNiSn$ ,  $ZrNiSn$  і  $HfNiSn$  належать до сильно легованих компенсованих напівпровідників електронного типу провідності, незалежно від умов синтезу та режимів гомогенізації. Електронний тип провідності  $ZrNiSn$  визначається наявністю дефектів донорної природи, зумовлений (на наш погляд) технологією синтезу, яка полягає в електродуговому сплавленні вихідних компонентів і подальшим швидким неконтрольованим охолодженням сплавів, що

ймовірно призводить до локальних розупорядкувань у кристалічній структурі злитка, але зі збереженням дальнього порядку і, можливо, наявністю домішок донорної природи у вихідних компонентах.

Отримання твердого розчину заміщення  $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ , адекватне введенню у напівпровідник дефектів акцепторної природи до певних концентрацій Тулію, повинно збільшувати ступінь компенсації напівпровідника *n*-типу провідності (якщо вважати, що в усіх зразках концентрація неконтрольованих дефектів (домішок) однакова, оскільки умови синтезу і чистота вихідних компонентів однакова, а акцептори і донори іонізовані повністю). Наступне збільшення концентрації Tm призведе до повної компенсації напівпровідника ( $N_A = N_D$ ), перекомпенсації матеріалу з *n*- на *p*-тип провідності, а потім – до зменшення ступеня компенсації уже напівпровідника *p*-типу провідності.

Температурні залежності питомого електроопору досліджених зразків  $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$  мають складний характер, однак на залежностях  $\ln r(1/T)$  (рис. 2;  $x = 0-0,1$ ) присутні високотемпературні активаційні ділянки, з яких розраховано енергії активації ( $e^F_1$ ) з рівня Фермі на рівень протікання (таблиця). Величина енергії активації  $e^F_1$  вказує на положення рівня Фермі відносно зон неперервних енергій.

Як видно з результатів експерименту (рис.2, таблиця), при концентраціях домішки Тулію

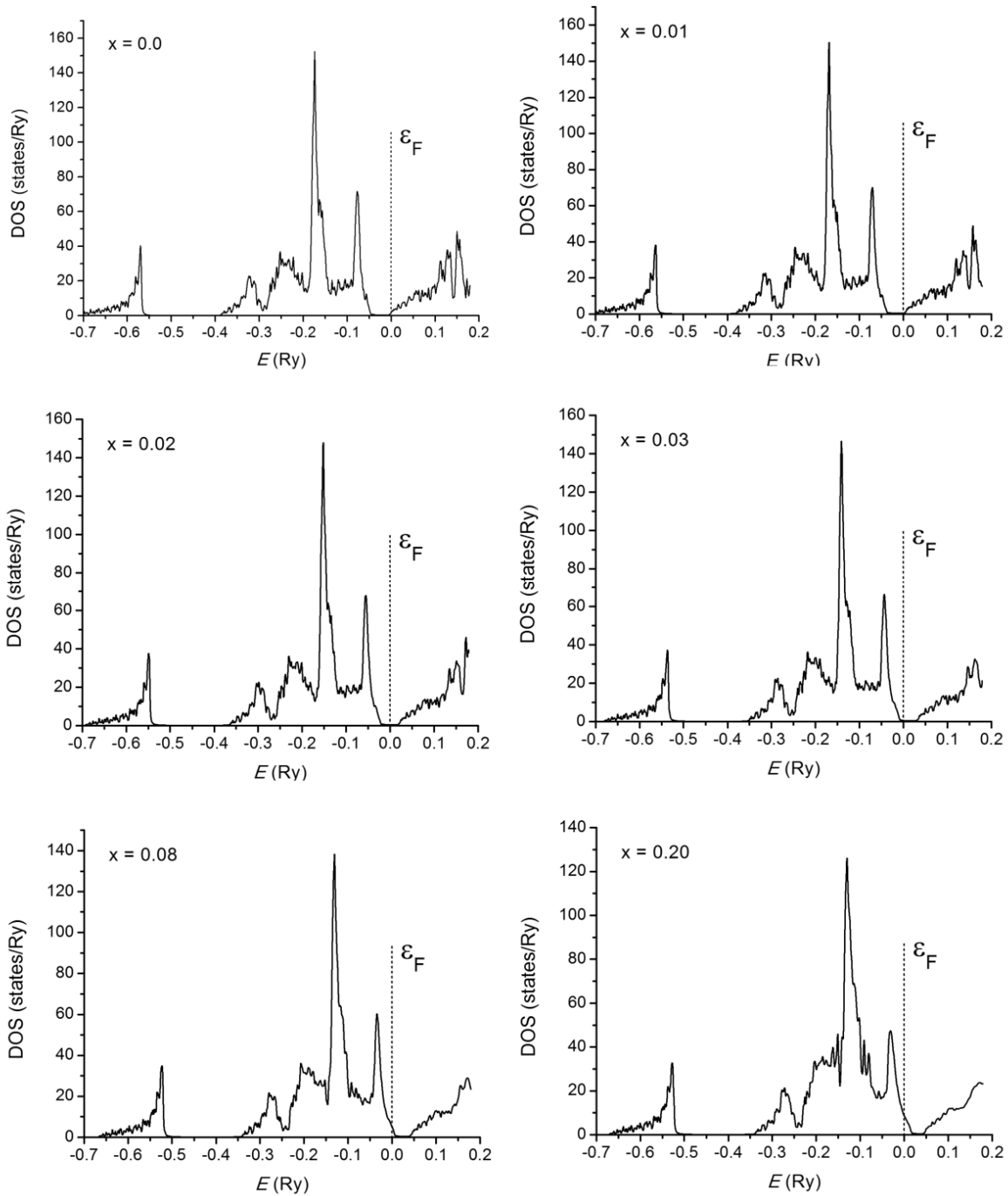


Рис. 4. DOS твердого розчину  $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ .

$x(Tm) = 0,01 - 0,02$  у  $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$  досягається повна компенсація сильнолегованого напівпровідника [7], рівень Фермі розміщується біля дна забороненої зони (як розрахована величина енергії активації  $e^{F_1}$  з рівня Фермі на рівень протікання, так і питомий електроопір напівпровідника досягають максимальних значень). Тобто при такій кількості Тулію ( $x = 0,01 - 0,02$ ) концентрації домішок акцепторної та донорної природи є приблизно однаковими, а ступінь компенсації напівпровідника є максимально високим. Звернімо увагу на факт зміни

знаку коефіцієнта термо-ерс з електронного на дірковий (рис. 3, таблиця) при концентрації акцепторної домішки для зразків  $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$   $x \geq 0,02$ , що також свідчить про перекомпенсацію напівпровідника. Аналіз поведінки температурних залежностей  $\alpha$  (рис. 3, таблиця) вказує на те, що перекомпенсація напівпровідника також залежить і від температури. Тенденція до зміни знаку термо-ерс спостерігається уже при концентрації елемента-замісника  $x = 0,01 - 0,02$ , а при  $x = 0,03$  додатний знак коефіцієнта термо-ерс зберігається в усьому

температурному інтервалі. При концентраціях акцепторної домішки  $x \geq 0,03$  ( $N_A > N_D$ ) отримуємо сильно легований і сильно компенсований напівпровідник  $p$ -типу провідності. Більші концентрації домішки Тулію лише понижуватимуть ступінь компенсації напівпровідника, а рівень Фермі буде зсуватись у бік валентної зони, про що свідчить зменшення величини  $e_F^r$  та питомого електроопору (таблиця). Слід також відзначити, що при максимальній (досягнутій в експерименті) концентрації елемента-замісника ( $x = 0,1$ ) не відбувається переходу напівпровідник-метал, залежність  $\ln r(1/T)$  не набуває металічного характеру, як це мало місце у твердому розчині заміщення  $Zr_{1-x}Er_xNiSn$  [11], а рівень Фермі розташовується біля вершини валентної зони.

Розрахунки густини електронних станів (DOS) (рис. 4) добре узгоджуються з експериментальними результатами вимірювань електрокінетичних властивостей (таблиця, рис. 2 та 3). Для нелегованого зразка  $ZrNiSn$  ( $x = 0$ ) рівень Фермі ( $e_F$ ) знаходиться біля дна зони провідності (рис. 4), що відповідає результатам експерименту –  $n$ -тип провідності і напівпровідниковий характер залежності  $\ln r(1/T)$ . Для зразка складу  $Zr_{0,99}Tm_{0,01}NiSn$   $e_F$  зміщується вглиб забороненої зони, що теж узгоджується з результатами експерименту – величина питомого електроопору збільшується, енергія активації зростає (таблиця, рис. 2), а знак основних носіїв струму залишається від'ємним (активація носіїв заряду відбувається у зону провідності) (таблиця, рис. 3). При наступній концентрації елемента – замісника ( $x = 0,02$ ) рівень Фермі розташовується приблизно посередині забороненої зони (рис. 4). Знову ж таки експериментальні результати підтверджуються розрахунками DOS – питомий електроопір досягає максимального значення (при температурі 380 K), відбувається повна компенсація сильно легovanого

напівпровідника. Збільшення вмісту Tm ( $x = 0,03$  та  $0,08$ ) призводить до дрейфу  $e_F$  до краю валентної зони – змінюється знак основних носіїв струму (активація носіїв заряду відбувається у валентну зону), відповідно зменшується питомий електроопір і величина енергії активації. При  $x = 0,2$  рівень Фермі розміщується у валентній зоні. Експериментальні результати вимірювань  $\rho$  та  $\alpha$  для цієї концентрації Tm не проводились, оскільки зразок містив домішки інших фаз, однак це дозволяє провести розрахунки DOS зважаючи на те, що кристалографічні параметри основної фази було визначено.

При максимальній (досягнутій в експерименті) концентрації Tm у твердому розчині заміщення  $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$  не вдалося досягнути переходу діелектрик-метал (рис. 2), що ймовірно пов'язано з недостатньою концентрацією елемента-замісника. Однак, вдалося встановити вплив заміщення атомів цирконію на атоми тулію на електрофізичні та зонні параметри цього твердого розчину, які показують, що атоми Тулію, в даному випадку, відіграють роль домішки акцепторної природи.

*Робота виконана у рамках гранту Міністерства освіти і науки України № ДР 0109U002069.*

**Горинь А.М.** – кандидат хімічних наук, науковий співробітник;

**Стадник Ю.В.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник;

**Ромака В.В.** – кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник;

**Стародуб П.К.** – кандидат хімічних наук, доцент;

**Мельниченко Н.О.** – кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник;

**Гореленко Ю.К.** – старший науковий співробітник.

- [1] J.R. Sootsman, D.Y. Chang, M.G. Kanatzidis. New and Old Concepts in Thermoelectric Materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, pp. 8616-8639 (2009).
- [2] G.S. Nolas, J. Poon, M. Kanatzidis. Recent Developments in Bulk Thermoelectric Materials // *MRS Bulletin*, **31**(3), pp. 199-205 (2006).
- [3] А.В. Шевельков. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // *Успехи химии*, **77**(1), сс. 3-21 (2008).
- [4] S. Bhattacharya, A.L. Pope, R.T. Littleton, T.M. Tritt, V. Ponnambalam, Y. Xia, S.J. Poon Effect of Sb doping on the thermoelectric properties of Ti-based half-Heusler compounds,  $TiNiSn_{1-x}Sb_x$  // *Appl. Phys. Lett.* **77**(16), p. 2476 (2000).
- [5] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Переход от металлической проводимости к активационной в компенсированных полупроводниках // *ЖЭТФ*. **61**, сс. 816-825 (1971).
- [6] Ю.Х. Векилов. Беспорядок в твердых телах // *Соросовский Образовательный Журнал*, **6**, сс. 105-109 (1999).
- [7] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Полностью компенсированный кристаллический полупроводник как модель аморфного полупроводника // *ЖЭТФ*, **62**(3), сс. 1156-1165 (1972).
- [8] Yu. Stadnyk, V.A. Romaka, Yu. Gorelenko, L.P. Romaka, D. Fruchart, V.F. Chekurin. Metal-insulator transition induced by changes in composition in the  $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$  solid solution // *J. Alloys Compd.*, **400**, pp. 29-32 (2005).
- [9] Yu. Stadnyk, Yu. Gorelenko, A. Tkachuk, A. Goryn, V. Davydov, O. Bodak. Electrokinetic and magnetic properties of  $TiCo_{1-x}Ni_xSb$  solid solution // *J. Alloys Compd.*, **329**, pp. 37-41 (2001).

- [10] E.K. Hlil, Yu. Stadnyk, Yu. Gorelenko, L. Romaka, A. Horyn, D. Fruchart. Synthesis, electronic transport and magnetic properties of  $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ , ( $x = 0-0.25$ ) solid solutions // *Journal of Solid State Chemistry*, **183**, pp. 521-526 (2010).
- [11] Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, А.М. Горинь, Ю.К. Гореленко, Н.О. Мельниченко. Вплив сильного легування акцепторною домішкою Er на електрофізичні властивості інтерметалічного напівпровідника  $n-ZrNiSn$  // *Фізика і хімія твердого тіла*, **11**(1), сс. 150-154 (2010).
- [12] О.І. Бодак, В.А. Ромака, Ю.К. Гореленко, М.Г. Шеляпина, Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, В.Ф. Чекурін, Д. Фрушарт, А.М. Горинь. Умови виникнення максимальної термоелектричної потужності в інтерметалічних напівпровідниках структурного типу  $MgAgAs$  // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**(1), сс. 76-81 (2006).
- [13] J. Rodrigues-Carvajal. Program FullProf (v. 3.5) // *Lab. Leon Brillouin*, 1998.
- [14] Ю.К. Гореленко, Р.Є. Гладішевський, Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, А.М. Горинь. *Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт із спецкурсів “Електричні та магнітні властивості неорганічних матеріалів” і “Сучасні неорганічні матеріали”* ВЦ ЛНУ ім. І.Франка, Львів. 30 с. (2008) (<http://sites.google.com/site/ipprlab/>).
- [15] В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, Л.Г. Аксельруд, В.В. Ромака, D. Fruchart, P. Rogl, В.Н. Давыдов, Ю.К. Гореленко. Механизм локальної аморфизації сильно легированного інтерметалічного напівпровідника  $Ti_{1-x}V_xCoSb$  // *Фізика і техніка напівпровідників*, **42**(7), сс. 769-776 (2008).
- [16] В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, В.В. Ромака, D. Fruchart, Ю.К. Гореленко, В.Ф. Чекурін, А.М. Горинь. Особенности проводимости сильно легированного акцепторной примесью In интерметаллического напівпровідника  $n-ZrNiSn$  // *Фізика і техніка напівпровідників*, **41**(9), сс. 1059-1065 (2007).
- [17] Ю. Стадник. Кристалічна структура і електрофізичні властивості твердих розчинів  $(Ti, Zr)NiSn_{1-x}In_x$  // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* **48**(1), сс. 211-216 (2007).

A.M. Horyn', Yu.V. Stadnyk, V.V. Romaka, P.K. Starodub, N.O. Melnychenko, Yu.K. Gorelenko

## **Crystal, Electronic Structures and Electron Transport Properties of $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$ Substitutional Solid Solution**

*Ivan Franko National University of Lviv, Kyryl & Mephody Str., 6, 79005, Lviv, Ukraine*

The crystal structure, temperature dependences of the resistivity and thermopower, in reference to the pure copper, for the  $Zr_{1-x}Tm_xNiSn$  substitutional solid solution (so called half-Heusler alloys) in the 80 – 380 K temperature range were investigated. Within the framework of self-congruent Korringa-Kohn-Rostocker method the calculation of density of the electronic states was carried out in approaching of coherent potential (KKR-CPA-LDA). The results of DOS calculation well confirm the experimental data. It was determined that Zirconium atoms were substituted by Thulium ones as acceptor-like defects in the  $ZrNiSn$  compound.

**Key words:** half-Heusler phases, semiconductor, electrical conductivity, thermopower.