

УДК 548.736.4

ДОСЛІДЖЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$

I. Кристалічна і електронна структури

**В.В. Ромака¹, Ю. Стадник², Л. Ромака², П. Рогль³,
В. Крайовський¹, Н. Герман²**

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
e-mail:romakav@yahoo.com

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна

³Інститут фізичної хімії Віденського університету, А-1090 Відень, Австрія

Досліджено вплив акцепторної домішки Rh на кристалічну й електронну структури інтерметалічного напівпровідника $n\text{-HfNiSn}$ у діапазонах концентрації домішки $N^{Rh}_A \approx 9,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,005$) – $1,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,10$). Визначено механізми дефектоутворення нелегованого напівпровідника $n\text{-HfNiSn}$ і сильно легovanого атомами Rh. Вивчено вплив домішки на зміну енергетичних станів $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$.

Ключові слова: кристалічна структура, електронна структура, напівпровідник.

Інтерметалічні напівпровідники $M\text{NiSn}$ ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) зі структурою типу MgAgAs інтенсивно вивчають у провідних дослідницьких центрах як перспективні матеріали для робочих елементів термоелектричних генераторів струму [1, 2]. Практичний інтерес становлять легovanі напівпровідники, у яких ефективність перетворення теплової енергії в електричну є значно вищою, оскільки домішки інших елементів у багатьох випадках збільшують коефіцієнт термоелектричної потужності [3–5]. У праці [6] доведено, що сполуки TiNiSn та ZrNiSn містять значні концентрації структурних дефектів, а це робить їх сильнолегovanими та сильнокомпенсованими напівпровідниками. Результати дослідження механізмів провідності інтерметалічного напівпровідника $n\text{-HfNiSn}$ за різних способів легування та типів уведених домішок [7] дали змогу визначити механізм утворення донорів у $n\text{-HfNiSn}$ (“априорне легування” [6]) як результат структурної неупорядкованості сполуки HfNiSn , пов’язаної з частковим заповненням атомами Ni кристалографічної позиції $4a$ атомів Hf, що і є джерелом структурних дефектів донорної природи. Дослідження твердого розчину $\text{HfNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ [7] засвідчило, що введення атомів Co в структуру сполуки HfNiSn упорядковує її кристалічну структуру і в інтервалі концентрацій $x = 0\text{--}0,02$ приводить до зменшення та ліквідації в напівпровіднику структурних дефектів донорної природи.

Матеріали на основі n -HfNiSn мають високі значення термоелектричної добротності, а оптимізація їхніх термоелектричних параметрів відбувається легуванням напівпровідника, тому в цій частині наводимо результати вивчення впливу легування n -HfNiSn атомами Rh на кристалічну структуру та розподіл густини електронних станів твердого розчину HfNi_{1-x}Rh_xSn.

Зразки сплавів твердого розчину HfNi_{1-x}Rh_xSn ($x = 0-0,10$) виготовлено методом електродугового сплавлення шихти вихідних компонентів в атмосфері очищеного аргону з подальшим гомогенізувальним відпалюванням у вакуумованих кварцових ампулах при 800 °С упродовж 720 год і гартуванням у холодній воді без розбивання ампули. Фазовий та хімічний аналіз зразків контролювали з використанням скандувального електронного мікроскопа JEOL-840A з мікроаналізатором. Для прецизійного уточнення періодів кристалічної ґратки та обчислення кристалографічних параметрів застосовували масиви даних, одержаних рентгенівськими методами порошку (дифрактометри STOE STADI P (Cu K α -випромінювання), ДРОН-4.0, Fe(K α - + K β -випромінювання)). Для розрахунку структури використовували пакет програм WinCSD [8]. Для підвищення точності структурних досліджень розрахунок виконували з урахуванням брегівських відбиттів від рентгенівського випромінювання α - і β -серій.

Розрахунки електронної структури виконані в рамках DFT з використанням методу функцій Гріна в наближеннях локальної густини та когерентного потенціалу KKR-CPA-LDA [9].

Рентгеноспектральний аналіз зразків HfNi_{1-x}Rh_xSn засвідчив їхню відповідність вихідним складам шихти. Згідно з рентгенофазовим і структурним аналізами, всі досліджувані зразки HfNi_{1-x}Rh_xSn є однофазними (структурний тип MgAgAs, просторова група $F-43m$), а дифрактограми не містять відбиттів від інших фаз, окрім основної (рис. 1), що є одним з експериментальних підтверджень прогнозованого заміщення атомів Ni на Rh.

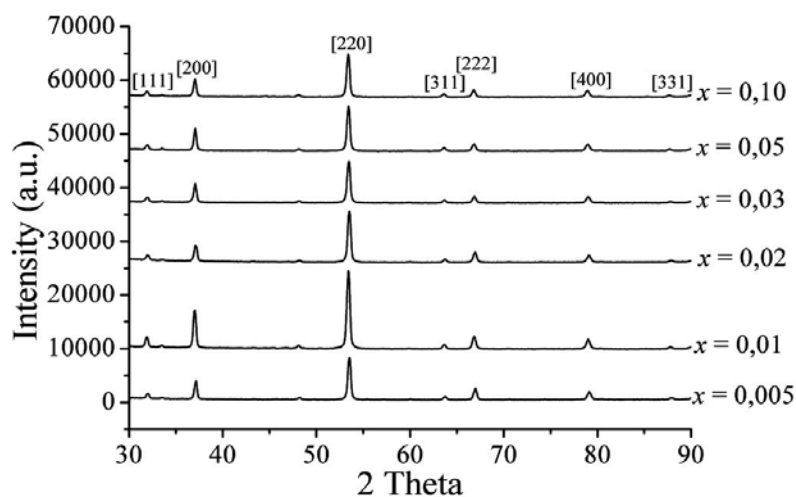


Рис. 1. Дифрактограми зразків твердого розчину HfNi_{1-x}Rh_xSn. Непроіндексовані максимуми належать β -відбиттям

Розрахунок кристалічної структури вихідної сполуки HfNiSn довів її часткове розупорядкування, у кристалографічній позиції $4a$ в сполуці міститься суміш атомів Hf і Ni (0,985/0,015) (табл.1). Уточнення кристалічної структури зразків HfNi_{1-x}Rh_xSn ($x = 0,005-0,10$) методом порошку з уточненням ізотропних параметрів атомного зміщення B_{iso} і зайнятості кристалографічних позицій дало змогу з'ясувати, що найменші значення R_{Br} одержані для впорядкованого варіанта кристалічної структури. Суть упорядкування, як і у випадку HfNi_{1-x}Co_xSn [6], полягає у поверненні атомів Ni з частково зайнятої (до ~1 %) кристалографічної позиції Hf ($4a$) у “власну” кристалографічну позицію $4c$ за одночасного заміщення домішковими атомами Rh атомів Ni в позиції $4c$ (табл. 2). Розрахунки засвідчили, що у складах HfNi_{1-x}Rh_xSn, де $x \geq 0,02$, всі атоми Ni залишають кристалографічну позицію $4a$.

Таблиця 1

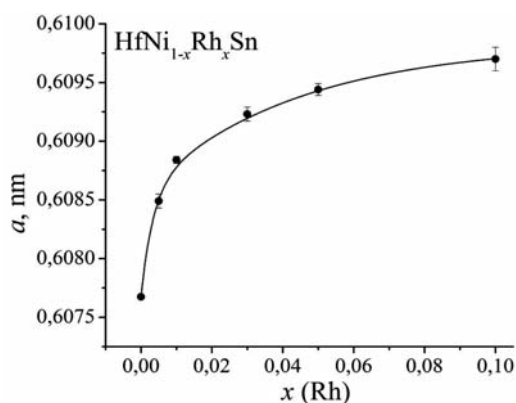
Розподіл і параметри теплового зміщення атомів у структурі HfNiSn (метод порошку,
 $a = 0,60767(1)$ нм, $R_{Br} = 1,92$ %)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{iso} \times 10^2, \text{нм}^2$
*Hf/Ni	$4a$	0	0	0	1,06(4)
Ni	$4c$	1/4	1/4	1/4	1,9(1)
Sn	$4b$	1/2	1/2	1/2	1,06(2)
Зайнятість позицій атомів					*Hf/Ni=0,985(1)Hf+0,015(1)Ni

Таблиця 2

Розподіл і параметри теплового зміщення атомів у структурі HfNi_{0,90}Rh_{0,10}Sn (метод порошку,
 $a = 0,60945(6)$ нм, $R_{Br} = 4,41$ %)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{iso} \times 10^2, \text{нм}^2$
Hf	$4a$	0	0	0	1,1(10)
*Ni/Rh	$4c$	1/4	1/4	1/4	1,7(2)
Sn	$4b$	1/2	1/2	1/2	0,8(2)
Зайнятість позицій атомів					*Ni/Rh=0,87(2)Ni+0,13(2)Rh

Рис. 2. Зміна значень періоду ґратки $a(x)$ зразків твердого розчину HfNi_{1-x}Rh_xSn

Оскільки атомний радіус Rh ($r_{Rh} = 0,134$ нм) більший, ніж атомний радіус Ni ($r_{Ni} = 0,125$ нм), то зростання значення періоду ґратки HfNi_{1-x}Rh_xSn (рис. 2) виглядає цілком логічним. У такому випадку атоми Rh ($4d^85s^1$), займаючи кристалографічну позицію 4с атомів Ni ($3d^84s^2$), генерують у кристалі структурні дефекти акцепторної природи. Як впливає з рис. 2, простежується різна динаміка зміни значень періоду комірки $a(x)$ для зразків HfNi_{1-x}Rh_xSn у межах концентрацій $x = 0-0,02$ і $x = 0,02-0,10$ (різний нахил залежності $a(x)$).

Як зазначено вище, упорядкування кристалічної структури в межах твердого розчину HfNi_{1-x}Rh_xSn супроводжується поверненням атомів Ni з позиції 4а у “власну” позицію 4с. А оскільки атомний радіус Hf ($r_{Hf} = 0,159$ нм) значно більший, ніж атомний радіус Ni, то зростання періоду комірки в разі заміщення атомів Ni атомами Hf є більшим, ніж у випадку заміщення атомів Ni атомами Rh, що підтверджено різними нахилами залежності $a(x)$. Отриманий експериментальний результат повністю збігається з розрахунком моделі кристалічної структури HfNi_{1-x}Rh_xSn, а також узгоджується з висновками праці [7] про невпорядкованість кристалічної структури HfNiSn. Зазначимо, що подібний ефект упорядкування кристалічної структури напівпровідника й наявність на залежності $a(x)$ ділянок зі стрімкою та повільною зміною періодів ґратки простежували й під час легування n -ZrNiSn рідкісноземельними металами, атомний радіус яких був більшим від атомного радіуса Zr [10].

Отже, введення в структуру сполуки HfNiSn домішкових атомів Rh заміщенням атомів Ni супроводжується одночасним зменшенням і ліквідацією структурних дефектів донорної природи (до $x \approx 0,02$) і збільшенням відповідних дефектів акцепторної природи ($0 < x \leq 0,10$).

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ϵ_F , ширини забороненої зони ϵ_g , електрокінетичних та магнітних характеристик інтерметалічного напівпровідника n -HfNiSn у разі легування атомами Rh, розраховано розподіл густини електронних станів (DOS) (рис. 3, 4). Оскільки в межах твердого розчину HfNi_{1-x}Rh_xSn легувальна домішка Rh впорядковувала кристалічну структуру напівпровідника, то всі розрахунки виконано для випадку впорядкованої кристалічної структури HfNi_{1-x}Rh_xSn. Заміщення атомів Ni на Rh в сполуці HfNiSn принципово не змінює спостережуваної форми профілю густини станів відповідно до гібридизації атомних орбіталей складових елементів (див. рис. 3), простежується зменшення значень ефективної забороненої зони HfNi_{1-x}Rh_xSn (вставка на рис. 4).

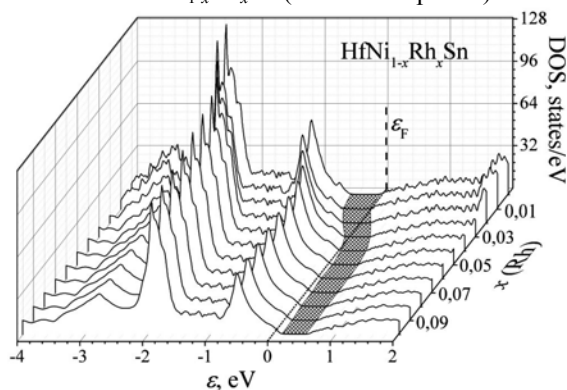


Рис. 3. Розподіл густини електронних станів для твердого розчину HfNi_{1-x}Rh_xSn

Розрахунки густини електронних станів засвідчують, що легування напівпровідника електронного типу провідності n -HfNiSn акцепторною домішкою Rh супроводжується дрейфом рівня Фермі ϵ_F в напрямі валентної зони (див. рис. 3). За концентрацій атомів Rh у зразках HfNi_{1-x}Rh_xSn, $x \sim 0,02$, рівень Фермі перетне середину забороненої зони, зміниться тип провідності напівпровідника, а дірки стануть головними носіями струму. Розрахунки доводять, що для складів HfNi_{1-x}Rh_xSn, $x > 0,10$, рівень Фермі перетне рівень валентної зони – виникає перехід провідності діелектрик–метал.

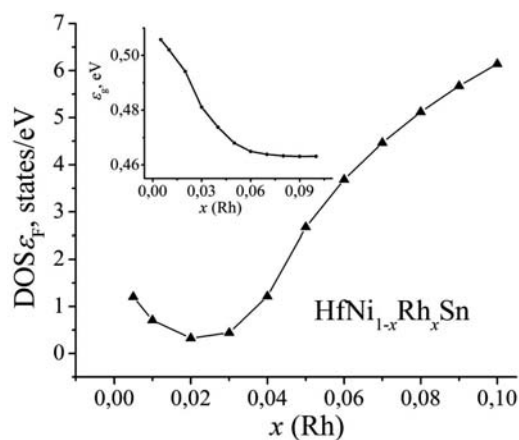


Рис. 4. Розподіл густини станів на рівні Фермі $DOS\epsilon_F$ для HfNi_{1-x}Rh_xSn. На вставці показано зміну значень ширини забороненої зони ϵ_g HfNi_{1-x}Rh_xSn

Як випливає з рис. 4, на залежності розрахованої густини електронних станів HfNi_{1-x}Rh_xSn на рівні Фермі ($DOS\epsilon_F$) простежується мінімум при $x \sim 0,02$. Структурні дослідження засвідчили, що у HfNi_{1-x}Rh_xSn, $x \sim 0,02$, будуть “заліковані” всі структурні дефекти донорної природи, наявні у вихідній сполуці HfNiSn, і генеруватимуться лише структурні дефекти акцепторної природи. Саме цей фізичний процес зумовлює як зменшення розрахованих значень густини станів на рівні Фермі $DOS\epsilon_F$ в HfNi_{1-x}Rh_xSn, $x < 0,02$, де електрони є основними носіями струму, так і збільшення значень $DOS\epsilon_F$ при $x \geq 0,02$, коли основними носіями струму будуть дірки.

Зазначимо, що саме прецизійне дослідження кристалічної структури HfNi_{1-x}Rh_xSn дає змогу максимально повно врахувати особливості кристалічної структури під час розрахунків електронної структури напівпровідника. Результати електродинамічних та магнітних досліджень слугують зворотнім зв'язком, який допомагає внести корективи в просторовий розподіл атомів напівпровідника та в розрахунок його електронної структури (*метод оптимізації моделі кристалічної структури* на підставі результатів розрахунку електронного спектра і фізичних властивостей напівпровідника [6]).

Отже, у наслідок розрахунків кристалічної структури та густини електронних станів інтерметалічного напівпровідника n -HfNiSn, сильно легованого акцепторною домішкою Rh, з'ясовано, що легування напівпровідника супроводжується одночасним зменшенням кількості та ліквідацією структурних дефектів донорної природи (до $x \approx 0,02$) і збільшенням дефектів акцепторної природи ($0 < x \leq 0,10$). Результати розрахунку електронної структури засвідчили перехід провідності діелектрик–метал для складів HfNi_{1-x}Rh_xSn, $x > 0,10$.

Робота виконана в рамках грантів Національної академії наук України (№ 0106U000594) та Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України (№ 0111U001088).

1. Nolas G.S., Poon J., Kanatzidis M. Recent Developments in Bulk Thermoelectric Materials // MRS Bulletin. 2006. Vol. 31. N 3. P. 199–205.
2. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии. 2008. Т. 77, №1. С. 3–21.
3. Stadnyk Yu., Gorelenko Yu., Tkachuk A. et al. Electrokinetic and magnetic properties of TiCo_{1-x}Ni_xSb solid solution // J. Alloys Compd. 2001. Vol. 329. P. 37–41.
4. Kawaharada Y., Kurosaki K., Muta H. et al. High temperature thermoelectric properties of CoNb_{1-x}M_xSn half-Heusler compounds // J. Alloys Compd. 2004. Vol. 384. P. 303–307.
5. Katsuyama S., Matsuo R., Ito M. Thermoelectric properties of half-Heusler alloys Zr_{1-x}Y_xNiSn_{1-y}Sb_y // J. Alloys Compd. 2006. Vol. 428. P. 262–267.
6. Ромака В.А., Ромака В.В., Стадник Ю.В. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування. Львів : Львів. політехніка, 2011.
7. Ромака В.А., Rogl P., Стадник Ю.В., Ромака В.В. и др. Особенности механизмов проводимости полупроводника n -HfNiSn, сильно легированного акцепторной примесью Co // Физика и техника полупроводников 2012. Т. 46(9). С. 1130–1137.
8. 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.
9. Schröter 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.
10. Ромака В.А., Fruchart D., Hlil E.K. и др. Особенности интерметаллического полупроводника n -ZrNiSn, сильно легированного атомами редкоземельных металлов // Физика и техника полупроводников 2010. Т. 44(3). С. 310–317.

**INVESTIGATION OF THE SEMICONDUCTIVE SOLID
SOLUTION HfNi_{1-x}Rh_xSn****I. Crystal and electronic structures****V.V. Romaka¹, Yu. Stadnyk², L. Romaka², P. Rogl³,
V. Krajovskii¹, N. Herman¹**¹*National University "Lvivska Politechnika",
S. Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine,*²*Ivan Franko National University of Lviv
Kyryla & Mefodija Str. 6, UA -79005 Lviv, Ukraine*³*Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Austria*

The influence of the *p*-type Rh impurity on a change in the crystal and electronic structures of the *n*-HfNiSn intermetallic semiconductor in the concentration range of $N_A^{Rh} \approx 9.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0,005$) – $1.9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0,10$) was investigated. The mechanisms of the defect formation in the undoped *n*-HfNiSn semiconductor and in the alloys heavily doped with Rh were studied as well. The effect of the dopant on a change in the energetic characteristics of the HfNi_{1-x}Rh_xSn was observed.

Key words: crystal structure; electronic structure; semiconductor.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ТВЕРДОГО
РАСТВОРА HfNi_{1-x}Rh_xSn****I. Кристаллическая и электронная структуры****В.В. Ромака¹, Ю. Стадник², Л. Ромака², П. Рогль³,
В. Крайовский¹, Н. Герман²**¹*Национальный университет "Львовская политехника",
ул. С. Бандеры, 12, 79013 Львов, Украина*²*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*³*Институт физической химии Венского университета, A-1090, Вена, Австрия*

Исследовано влияние акцепторной примеси Rh на кристаллическую и электронную структуры интерметаллического полупроводника *n*-HfNiSn в области концентраций примеси $N_A^{Rh} \approx 9,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,005$) – $1,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,10$). Определено механизмы дефектообразования нелегированного полупроводника *n*-HfNiSn и сильно легированного атомами Rh. Изучено влияние примеси на изменение энергетических состояний HfNi_{1-x}Rh_xSn.

Ключевые слова: кристаллическая структура, электронная структура, полупроводник.

Стаття надійшла до редколегії 26.10.2012
Прийнята до друку 26.12.2012