

УДК 548.736.4

**ДОСЛІДЖЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО ТВЕРДОГО
РОЗЧИНУ $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$
І. КРИСТАЛІЧНА ТА ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРИ**

**В.В. Ромака¹, Ю. Стадник², Л. Ромака², Р. Корж¹,
В. Крайовський¹**

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: romakav@lp.edu.ua

Досліджено кристалічну та електронну структури напівпровідникового твердого розчину $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ у концентраційному діапазоні $x = 0-0,1$. Проаналізовано можливі механізми провідності напівпровідника та спрогнозовано умови отримання максимальних значень коефіцієнта термоелектричної потужності Z^* .

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

Відомо, що інтерметалічний напівпровідник n - HfNiSn має високу ефективність перетворення теплової енергії в електричну, однак недостатню для промислового застосування [1]. Одним зі способів підвищення значень термоелектричної добротності напівпровідникових матеріалів є відповідне їх легування донорними і/або акцепторними домішками [2]. У праці [3] з'ясовано, що умовою отримання максимальних значень термоелектричної потужності в інтерметалічних напівпровідниках структурного типу MgAgAs (half-Heusler alloys) є легування матеріалу таким типом домішок, які збігаються з типом основних носіїв струму напівпровідника.

Попередніми дослідженнями [4] доведено, що кристалічна структура n - HfNiSn є неупорядкованою, а кристалографічна позиція атомів Hf ($5d^26s^2$) до ~1% зайнята атомами Ni ($3d^84s^2$), що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи та пояснює механізм “апріорного легування” напівпровідника донорною домішкою. А це означає, що основним типом носіїв струму в n - HfNiSn є електрони.

Отже, для збільшення значень коефіцієнта термоелектричної потужності напівпровідника необхідно ввести в структуру сполуки HfNiSn таку домішку, яка б генерувала у кристалі структурні дефекти донорної природи. Одним з варіантів такого легування є введення атомів Sb ($4d^{10}5s^25p^3$) заміщенням атомів Sn ($4d^{10}5s^25p^2$). Оскільки атом Sb має на один $5p$ -електрон більше, ніж атом Sn, то таке заміщення мало б генерувати у кристалі структурні дефекти донорної природи. У такому разі необхідно очікувати збільшення значень коефіцієнта термоелектричної потужності в разі підходу рівня Фермі до рівня проходження зони провідності $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$.

Це перша частина комплексного дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$, у якій ми вивчимо механізм та умови входження атомів Sb у кристалічну структуру сполуки HfNiSn із залученням експериментальних методів дослідження структури кристалічної речовини і теоретичних розрахунків її електронної структури. Зокрема, досліджено динаміку зміни кристалічної структури $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$, з'ясовано область існування твердого розчину, а також виконано моделювання електронної структури та термодинамічні розрахунки.

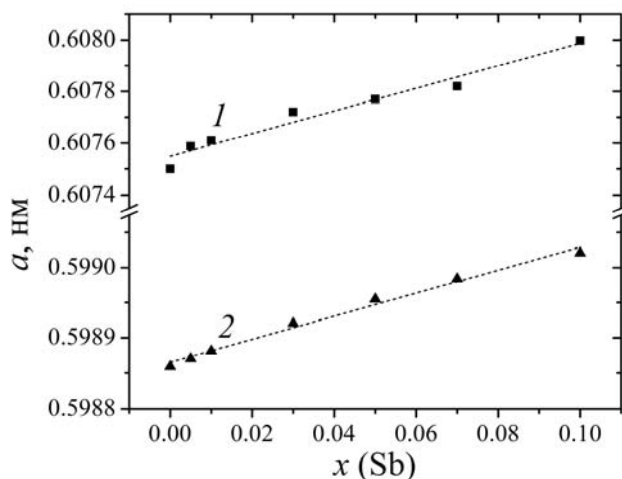
Зразки для дослідження виготовляли методом електродугового сплавлення шихти вихідних компонентів з подальшим гомогенізувальним відпалюванням при 870 К протягом 720 год. Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням дифрактометра ДРОН-2.0М (FeK α -випромінювання) та STOE STADI-P (CuK α_1 -випромінювання). Склад фаз контролювали за допомогою металографічного аналізу (електронний мікроскоп Carl Zeiss DSM 962). Для розрахунку кристалографічних параметрів використовували комплекс програм WinPLOTR [5]. Розрахунки електронної структури виконували методами Корінгі–Кона–Ростокера (KKR) в наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) та плоских хвиль (FP-LAPW) у рамках теорії функціонала густини (DFT).

Для перевірки сформульованого вище припущення щодо способу легування n - HfNiSn , щоб отримати термоелектричний матеріал з високими значеннями термоелектричної потужності, синтезовано зразки, у яких атоми Sn заміщено на атоми Sb. Згідно з рентгенівським фазовим аналізом, синтезовані зразки твердого розчину $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ є однофазовими до $x = 0,1$. Структурні дослідження $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ засвідчили, що відбувається заміна атомів Sn на Sb, унаслідок чого простежується закономірне зростання періоду елементарної комірки $a(x)$ (рис. 1). Ці результати узгоджуються із різницею в атомних радіусах Sn ($r_{\text{Sn}} = 0,158$ нм) та Sb ($r_{\text{Sb}} = 0,160$ нм).

Уточнення кристалічної структури методом порошку підтвердило припущення про заміщення атомів Sn на Sb (табл. 1, 2), а також засвідчило, що ступінь зайнятості позиції атомів Sn(Sb) становить 100 %, а структура $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ є упорядкованою, що створює передумови для отримання напівпровідникового матеріалу з однозначними характеристиками, які не змінюються в разі багатьох циклів нагрівання та охолодження зразків.

Оптимізація періоду елементарної комірки для концентрацій $x(\text{Sb}) = 0, 0,25$ та $0,5$ твердого розчину $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ дала змогу одержати його концентраційну залежність. Розрахунки підтвердили зростання параметра елементарної комірки, однак з додатним відхиленням від лінійності. Оскільки використання наближення локальної густини призводить до недооцінки значень енергії та періодів елементарної комірки, то одержані розраховані значення періоду комірки $a(x)$ (рис. 1) є систематично заниженими щодо експериментальних, однак тенденція зберігається практично однаковою.

Термодинамічні розрахунки з використанням DFT у наближенні гармонічних коливань атомів засвідчили, що значення вільної енергії (потенціалу Гельмгольца) за температури 350 К проходить через мінімум (рис. 2) при концентрації $x(\text{Sb}) \approx 0,1$ і є ознакою обмеженої розчинності атомів Sb у кристалічній структурі HfNiSn , що підтверджено експериментально, однак суттєво відрізняється від розчинності атомів рідкісноземельних металів у HfNiSn (яка становить $\sim 0,3$). З рис. 2 випливає, що з підвищенням температури розчинність атомів Sb у структурі HfNiSn зростає.

Рис. 1. Зміна значень $a(x)$ $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$: 1 – експеримент; 2 – розрахунок

Таблиця 1

Координати атомів для зразка $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($x = 0,005$, $a = 0,607589(7)$ нм,
 $R_1 = 0,0318$)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$V_{130} \times 10^2 \text{ нм}^2$
Hf	$4a$	0	0	0	0,34(2)
Ni	$4c$	1/4	1/4	1/4	0,84(6)
$0,995\text{Sn} + 0,005\text{Sb}$	$4b$	1/2	1/2	1/2	0,65(3)

Таблиця 2

Координати атомів для зразка $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($x = 0,01$, $a = 0,60760(1)$ нм,
 $R_1 = 0,0564$)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$V_{130} \times 10^2 \text{ нм}^2$
Hf	$4a$	0	0	0	0,36(3)
Ni	$4c$	1/4	1/4	1/4	1,26(8)
$0,99\text{Sn} + 0,01\text{Sb}$	$4b$	1/2	1/2	1/2	0,55(3)

Як зазначено вище, введення атомів Sb у кристалічну структуру HfNiSn супроводжуватиметься упорядкуванням кристалічної структури та генеруванням структурних дефектів донорної природи. У такому разі легування інтерметалічного напівпровідника $n\text{-HfNiSn}$, структура якого містить дефекти донорної природи, донорними домішками зменшуватиме ступінь компенсації, а рівень Фермі зазнає дрейфу у напрямі до зони провідності, який перетне за певних концентрацій домішкових атомів Sb. На рис. 3 показано результати розрахунку розподілу густини електронних станів та положення рівня Фермі для упорядкованого варіанта кристалічної структури $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$.

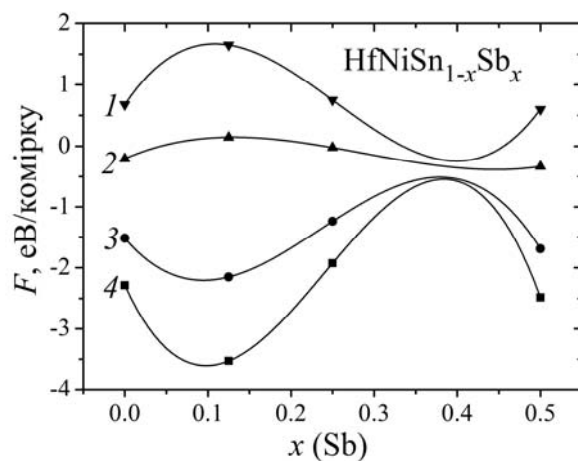


Рис. 2. Концентраційна залежність вільної енергії у твердому розчині $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$:
1 – 100 K; 2 – 200 K; 3 – 300 K; 4 – 350 K

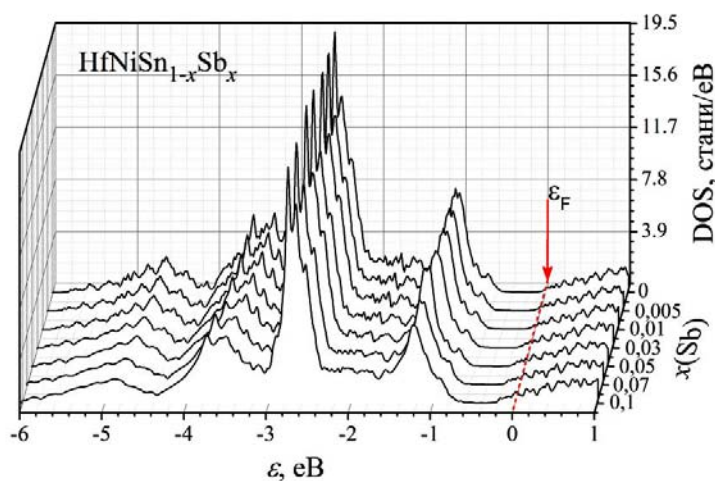


Рис. 3. Розподіл густини електронних станів $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$

Отримані результати головно підтверджують зроблені вище припущення щодо характеру зміни розташування рівня Фермі та значень густини електронних станів (DOS) у $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$. За найменших концентрацій донорної домішки Sb, що відповідає концентрації твердого розчину $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$, $x = 0,005$, рівень Фермі перетинає край зони провідності і незначно заходить у зону неперервних енергій. Вхідження рівня Фермі у зону неперервних енергій принципово змінює тип провідності, який тепер буде металевим – відбудеться перехід провідності

діелектрик–метал, що є переходом Андерсона [6]. Зі збільшенням концентрації донорної домішки рівень Фермі дрейфує у зоні неперервних енергій. Така прогнозована поведінка рівня Фермі, що відбувається з огляду на впорядкування кристалічної структури напівпровідника, дає змогу передбачити механізми провідності та поведінку електрокінетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$. Зі збільшенням концентрації $x(\text{Sb})$ ширина забороненої зони (ε_g) поступово зменшується.

Незначна концентрація домішок, за якої відбувається перехід провідності діелектрик–метал, дасть змогу отримати у $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ високі значення коефіцієнта термо-ЕРС (α) та електропровідності (σ), що має забезпечити високі значення коефіцієнта термоелектричної потужності ($Z^* = \alpha^2/\sigma$). Високі значення коефіцієнта термо-ЕРС (α) $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ у широкому температурному діапазоні роблять цей твердий розчин перспективним термометричним матеріалом для виготовлення чутливих елементів термоелектричних термометрів.

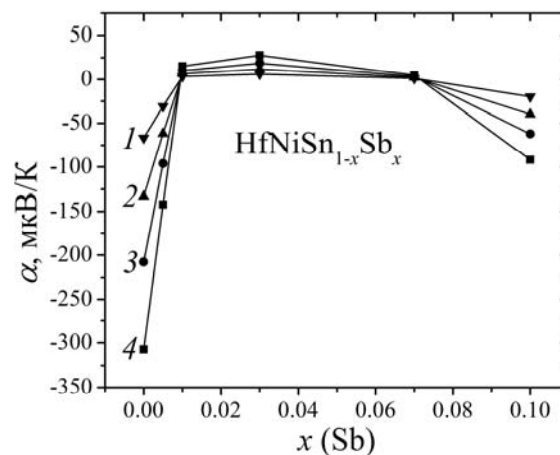


Рис. 4. Розрахунок зміни значень коефіцієнта термо-ЕРС $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$:
1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 370 К

На підставі розрахунку електронної структури напівпровідникового твердого розчину $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ можна прогнозувати поведінку його електрокінетичних характеристик. На рис. 4, як приклад, показано зміну значень коефіцієнта термо-ЕРС $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ за різних температур.

Заміна *p*-елемента у кристалічній структурі HfNiSn значно більше впливає на її стабільність, аніж заміна атомів Hf чи Ni. Система тетраедричних іонно-ковалентних зв'язків утворюється завдяки тетраедричній гібридизації атомних орбіталей Sn і будь-які суттєві зміни у кількості валентних електронів на *p*-орбіталах призведуть до утворення більш енергетично вигідних хімічних зв'язків та, як наслідок, до руйнування структури типу MgAgAs. Розрахунки розподілу функції локалізації електрона (ELF) у вихідній та легованій сполуці (рис. 5) дали змогу виявити додаткову локалізацію електронної густини між атомами Ni та Sb, що свідчить про зростання електронної густини у кристалі завдяки донорній природі домішки.

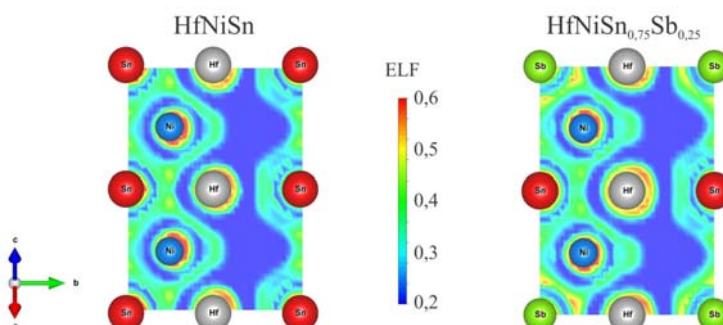


Рис. 5. Проекція функції локалізації електрона (ELF) на площині [101] для вихідної сполуки HfNiSn та для складу HfNiSn_{0,75}Sb_{0,25}

1. Ромака В.А., Ромака В.В., Стадник Ю.В. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування // Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2011.
2. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: довідник. К.: Наук. думка, 1979. 768 с.
3. Romaka V.A., Frushart D., Stadnyk Yu.V. et al. A condition of maximum power characteristic to intermetallic semiconductors of the MgAgAs structure type // Semiconductors. 2006. Vol. 40. № 11. P. 1289–1395.
4. 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.
5. Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, version 3.5d; Laboratoire Léon Brillouin (CEA–CNRS): Saclay, France, 1998.
6. Anderson P.W. Absence of diffusion in certain random lattice // Phys. Rev. 1958. Vol. 109. P. 1492–1503.

INVESTIGATION OF HfNiSn_{1-x}Sb_x SEMICONDUCTIVE SOLID SOLUTION. I. CRYSTAL AND ELECTRONIC STRUCTURES

V.V. Romaka¹, Yu. Stadnyk², L. Romaka², R. Korzh¹,
V. Krajovskii¹

¹ Lviv Polytechnic National University,
S. Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine

² Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail:romakav@lp.edu.ua

Crystal and electronic structures of the $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ semiconductive solid solution were investigated in the concentration region $x = 0 \div 0.1$. The n - HfNiSn ternary intermetallic semiconductor (MgAgAs structure type, space group $F4-3m$) is doped by the Sb impurity and the structure of the obtained $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ solid solution is determined by X-ray diffraction. The alloys were prepared by arc melting the stoichiometric amounts of the constituent elements, annealed at 870 K for 720 hours and cold water quenched. X-ray phase analysis of the samples was carried out using the powder patterns obtained on DRON-2.0 (FeK α radiation) diffractometers, the data for the crystal structure refinements were collected at room temperature using STOE STADI P powder diffractometer (CuK α_1 radiation). Crystal structure refinements performed for the $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ samples ($x = 0.005, 0.1$) confirmed the substitution of Sn atoms by Sb. The calculation of the electron localization function (ELF) for basic HfNiSn stannide and $\text{HfNiSn}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ was performed indicating an additional electron localization between Ni and Sb atoms. The analysis of the possible mechanisms of conduction was carried out. The conditions of getting the maximum values of thermoelectric figure of merit (Z^*) were predicted.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$.

I. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРЫ

**В.В. Ромака¹, Ю. Стадник², Л. Ромака², Р. Корж¹,
В. Крайовский¹**

¹Национальный университет "Львовская политехника",
ул. С. Бандеры, 12, 79013 Львов, Украина

²Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина
e-mail:romakav@lp.edu.ua

Исследовано кристаллическую и электронную структуры полупроводникового твердого раствора $\text{HfNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ в концентрационном диапазоне $x = 0-0.1$. Проанализировано возможные механизмы проводимости полупроводника и спрогнозировано условия получения максимальных значений коэффициента термоэлектрической добротности Z^* .

Ключевые слова: твердый раствор, кристаллическая структура, электронная структура.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2013

Прийнята до друку 19.12.2013