

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАПІВПРОВІДНИКА $n$ -HfNiSn, ЛЕГОВАНОГО ДОНОРНОЮ ДОМІШКОЮ Cu

*Горинь А.<sup>1</sup>, Ромака Л.<sup>1</sup>, Стадник Ю.<sup>1</sup>, Ромака В.<sup>2</sup>,  
Пашкевич В.<sup>2</sup>, Рокоманюк М.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, м. Львів, Україна;

<sup>2</sup>Національний університет “Львівська політехніка”, м. Львів, Україна

*e-mail: andriy.horyn@lnu.edu.ua*

Для отримання нових термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну досліджено особливості структурних, електрокінетичних та енергетичних властивостей напівпровідникового твердого розчину HfNi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sn, отриманого легуванням фази пів-Гейслера  $n$ -HfNiSn (стр. тип MgAgAs, пр. група  $F\bar{4}3m$  [1]) атомами Cu ( $3d^{10}4s^1$ ) шляхом заміщення атомів Ni ( $3d^84s^2$ ).

Попередні структурні дослідження фази пів-Гейслера HfNiSn засвідчили розупорядкування її кристалічної структури, що пов'язано з наявністю статистичної суміші атомів Hf та атомів Ni у позиції  $4a$  [2]. У випадку часткового заміщення атомів Hf ( $5d^26s^2$ ) атомами Ni ( $3d^84s^2$ ) у структурі HfNiSn з'являються дефекти донорної природи (у Ni більше  $d$ -електронів), а в забороненій зоні генерується домішкова донорна зона («априорне» легування донорами [2]).

Розуміння просторового розташування атомів (або їхньої відсутності) у фазі пів-Гейслера HfNiSn є надзвичайно важливим при утворенні твердих розчинів заміщення на її основі. Наведені нижче результати дослідження нового напівпровідникового твердого розчину HfNi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sn,  $x=0,01-0,07$ , дають можливість, з одного боку, визначити умови синтезу матеріалів з максимальними значеннями термоелектричної добротності, а з іншого – вивчити особливості формування твердих розчинів на основі фази пів-Гейслера HfNiSn.

Зразки HfNi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sn,  $x=0-0,10$ , синтезовано шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів в електродуговій печі в інертній атмосфері очищеного аргону з наступним гомогенізуючим відпалюванням упродовж 720 год за температури 1073 К. Для рентгенофазового аналізу масиви дифракційних даних отримано на порошковому дифрактометрі ДРОН 4 (Fe  $K\alpha$ -випромінювання). Структурні характеристики зразків HfNi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sn розраховано з використанням програми WinCSD [3]. Контроль хімічного та фазового складу зразків проводили за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) (скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU). Температурні і концентраційні залежності питомого електроопору ( $\rho$ ) і коефіцієнта термо-ерс ( $\alpha$ ) відносно міді вимірювали в інтервалі температур  $T=80-400$  К.

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків HfNi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sn,  $x=0-0,07$ , визначив їхню відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівський фазовий аналіз засвідчив відсутність слідів сторонніх фаз на дифрактограмах, крім основної фази (рис. 1, *a*), яка індексується у структурному типі MgAgAs [1]. Зважаючи на те, що атомний радіус Cu ( $r_{Cu}=0,128$  нм) є більший, ніж Ni ( $r_{Ni}=0,124$  нм), логічним є ріст значень періоду елементарної комірки  $a(x)$  для HfNi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sn за концентрацій  $x=0-0,07$  під час заміщення у позиції  $4c$  атомів Ni на атоми Cu (рис. 1, *б*). Той факт, що за

концентрації  $x > 0,07$  значення періоду комірки  $a(x)$  зменшуються, може свідчити про межу розчинності атомів Cu.

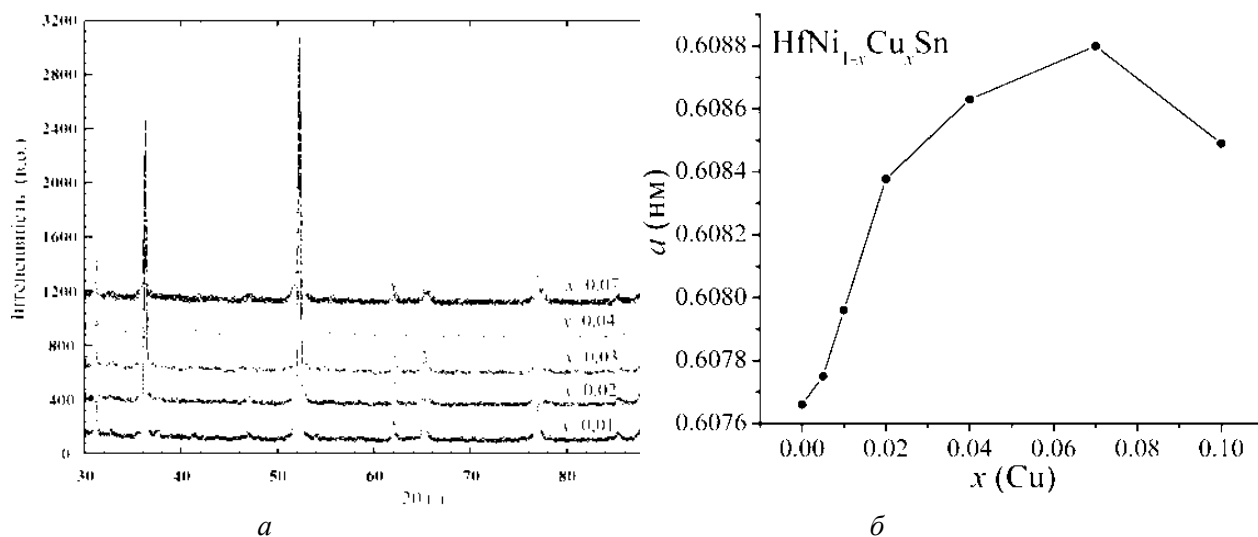


Рис. 1. Дифрактограми (а) та зміна значень періоду елементарної комірки  $a(x)$  (б) зразків  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$

Аналіз температурних залежностей  $\ln(\rho(1/T, x))$  для  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$  (рис. 2) показує, що за концентрацій  $x=0$  та  $x=0,005$  за низьких температур електропровідність напівпровідників визначають стрибки носіїв щодо локалізованих станів в околі енергії Фермі  $\epsilon_F$ . Існування стрибкової  $\epsilon_3^p$  провідності у напівпровідниках  $n$ -типу зі значною концентрацією донорів свідчить про їхню недостатність для перекриття хвильових функцій домішкових станів поблизу енергії Фермі  $\epsilon_F$  та металізації провідності. І лише за концентрації  $x=0,01$  на температурній залежності  $\ln(\rho(1/T, x))$  для  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$  немає низькотемпературної активаційної ділянки і механізм стрибкової  $\epsilon_3^p$ -провідності не працює. У цих зразках за низьких температур значення питомого електроопору зростають з температурою (металічна провідність). Металізація низькотемпературної провідності для окремих зразків  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$  свідчить про близькість енергії Фермі  $\epsilon_F$  до зони провідності  $\epsilon_C$ , що полегшує теплову іонізацію донорів та появу значної кількості вільних електронів. Тобто у зразку  $\text{HfNi}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{Sn}$  за низьких температур є значна кількість іонізованих донорів, що приводить до перекриття хвильових функцій домішкових станів біля енергії Фермі  $\epsilon_F$ . Причому домішкова донорна зона ще не перетинається із зоною провідності  $\epsilon_C$ .

У зразках  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$  за концентрацій  $x=0,02-0,07$  немає високотемпературних активаційних ділянок на залежностях  $\ln(\rho(1/T, x))$  (рис. 2), що вказує на переміщення рівня Фермі  $\epsilon_F$  із забороненої зони  $\epsilon_g$  у зону провідності  $\epsilon_C$ . Тобто за концентрацій  $x > 0,01$ , коли рівень Фермі  $\epsilon_F$  знайде у зону провідності  $\epsilon_C$ , а значення питомого електроопору  $\rho(T, x)$  зростають з температурою (рис. 2), визначальним у провідності напівпровідника є розсіювання електронів на фонах, а концентраційний ефект практично не працює.

Від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$  твердого розчину  $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ ,  $x=0,01-0,07$  за усіх температур підтверджують, що електрони є основними носіями струму (рис. 3).

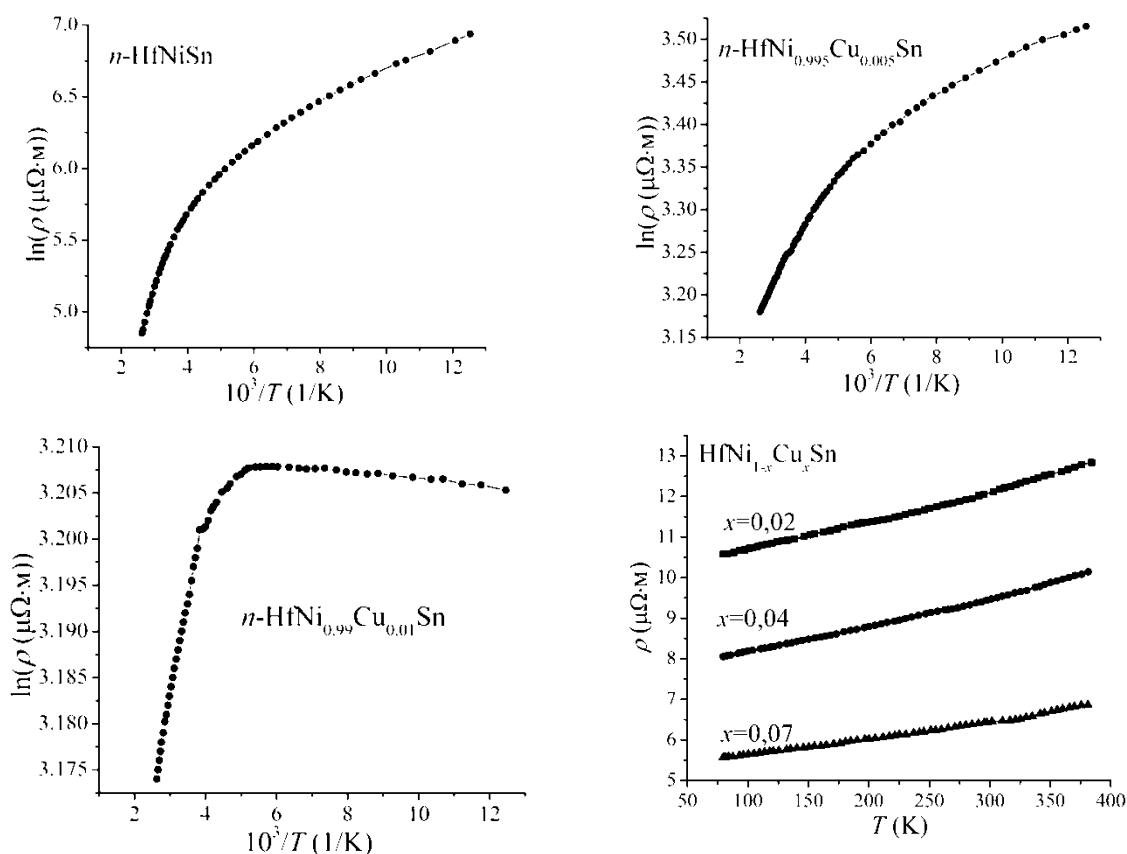


Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору  $\rho$   $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$

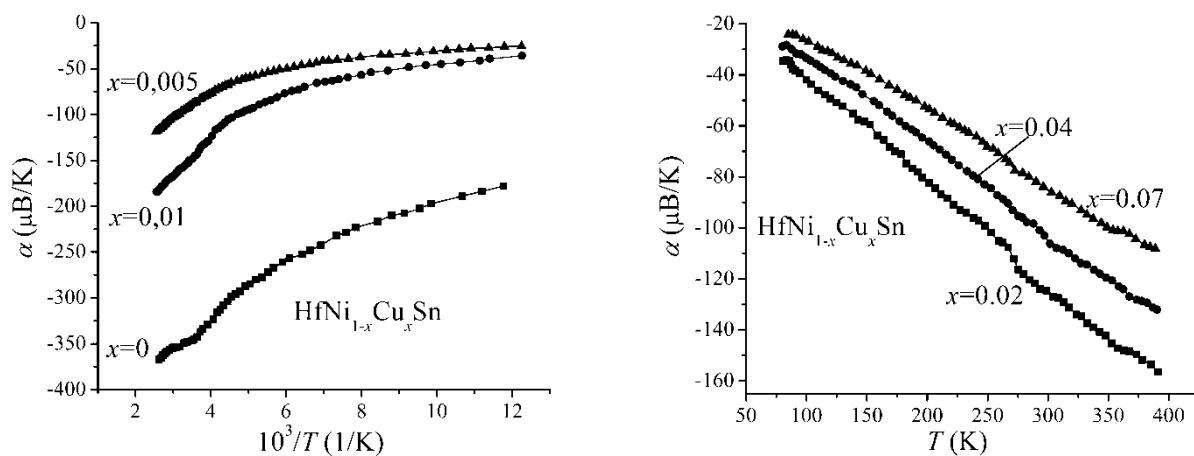


Рис. 3. Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$   $\text{HfNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$

#### Література:

1. Romaka V. V., Romaka L. P., Krayovskyy V. Ya., Stadnyk Yu. V. Stannides of rare earth and transition metals // Lviv Polytech. Univ. 2015. 221 p. ISBN 978-617-607-816-6. [in Ukrainian].
2. 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.
3. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Cryst. 2014. Vol. 47. P. 803–805.

Робота виконана в рамках проекту НХ-010322 та за часткової підтримки Simons Foundation (№ 1037973).