

УДК: 537.311.322

ISSN 1729-4428 (Print)

ISSN 2309-8589 (Online)

Л. Ромака¹, Ю. Стадник¹, В.А. Ромака², А. Горинь¹, В.В. Ромака^{3,4}, П. Демченко¹,
П. Гаранюк²

Дослідження нового термоелектричного матеріалу, отриманого легуванням n-HfNiSn атомами Nb

¹Львівський національний університет ім. І. Франка, Львів, Україна, lyubov.romaka@gmail.com;

²Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна, volodymyr.romaka@gmail.com;

³Технічний Університет м. Дрезден, кафедра неорганічної хімії II, Дрезден, Німеччина

⁴Інститут дослідження твердого тіла ім. Лейбніца, Дрезден, Німеччина, vitaliy.romaka@tu-dresden.de

Досліджено структурні, кінетичні, енергетичні та магнітні властивості нового термоелектричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, отриманого легуванням напівпровідника $n\text{-HfNiSn}$ атомами Nb, уведеними у структуру шляхом заміщення у кристалографічній позиції 4a атомів Hf. Встановлено, що за концентрацій $x = 0.02$ включно існує твердий розчин заміщення $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ атомів Hf ($5d^26s^2$) на атоми Nb ($4d^45s^1$). При цьому у структурі $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ генеруються дефекти донорної природи (Nb містить більше d -електронів, ніж атом Hf), а в забороненій зоні ε_g з'являються домішкові донорні стани ε_D . За концентрацій $0.02 < x \leq 0.05$, ймовірно, заміщення відбувається шляхом витіснення атомами Nb атомів Ni з позиції 4a, яку у вихідній сполуці HfNiSn займала статистична суміш атомів Hf та Ni. При цьому у структурі $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ генеруються дефекти акцепторної природи (Nb містить менше d -електронів, ніж атом Ni), а в забороненій зоні ε_g з'являються домішкові акцепторні стани ε_A . Співвідношення донорних та акцепторних станів визначає тип провідності $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$. Показано, що напівпровідниковий твердий розчин $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ володіє високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

Ключові слова: напівпровідник, електропровідність, коефіцієнт термо-ерс, рівень Фермі.

Подано до редакції 24.11.2024; прийнято до друку 12.11.2025.

Вступ

Термоелектричні матеріали на основі напівпровідникових фаз пів-Гейслера MNiSn ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) (структурний тип MgAgAs , пр. група $F\bar{4}3m$ [1]) володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [2]. Для досягнення максимальних значень термоелектричної добротності Z ($Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$) проводять легування базових напівпровідників MNiSn донорними і/або акцепторними домішками, що дозволяє цілеспрямовано змінювати значення питомої провідності σ , коефіцієнтів термо-ерс α і теплопровідності κ [3,4].

Авторам роботи [5], присвяченої дослідженню особливостей структурних, кінетичних, енергетичних

та магнітних властивостей напівпровідника $n\text{-HfNiSn}$, вдалося встановити закономірності у зміні його фундаментальних параметрів. Рентгеноструктурні дослідження сплавів в області $\text{HfNi}_{1+x}\text{Sn}$ виявили існування області гомогенності для сполуки HfNiSn. Уточнення зайнятості позицій у HfNiSn показало наявність статистичної суміші атомів Hf та Ni у позиції Hf (4a). У свою чергу, заміщення атомів Hf ($5d^26s^2$) атомами Ni ($3d^84s^2$) приводить до появи у структурі HfNiSn дефектів донорної природи (у Ni більше d -електронів) та домішкових донорних станів ε_D у забороненій зоні ε_g , що змусить рівень Фермі ε_F дрейфувати до зони провідності ε_C . При цьому також змінюється ширина забороненої зони ε_g напівпровідника.

Моделювання електронної структури методом

KKR-CPA-LDA [6] та електрокінетичні дослідження фази пів-Гейслера HfNiSn підтвердили висновки структурних досліджень. Розрахунок DOS у припущенні упорядкованого варіанту структури сполуки HfNiSn показує, що вона є напівпровідником n -типу провідності, а рівень Фермі ε_F знаходиться у зоні провідності ε_C . Однак цей варіант розрахунку DOS не узгоджується з результатами кінетичних досліджень, які показують розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g .

Розрахунок DOS для неупорядкованого варіанту структури $(\text{Hf}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{NiSn}$ дозволив за характером зміни густини електронних станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ вибрати модель структури, максимально наближену до реальної. Такою характерною точкою є мінімум на залежності $g(\varepsilon_F)(x)$, який існує для неупорядкованої моделі, що описується формулою $(\text{Hf}_{0,99}\text{Ni}_{0,01})\text{NiSn}$. Отриманий напівпровідник має ширину забороненої зони $\varepsilon_g = 282$ меВ, а рівень Фермі ε_F розташовується у забороненій зоні ε_g біля зони провідності ε_C , що вказує на електронний тип провідності та передбачає активацію електронів із рівня Фермі ε_F у зону провідності ε_C .

Особливістю легування n - HfNiSn атомами рідкісноземельних металів, а також d - та p -металами, є упорядкування кристалічної структури напівпровідника, що перерозподіляє густину електронних станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ [2]. Якщо в HfNiSn існують структурні дефекти донорної природи як результат витіснення до $\sim 1\%$ атомів Hf атомами Ni , то упорядкування структури, наприклад, в $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ приводить до зменшення числа донорів, оскільки атоми Ni покидають позицію атомів Hf (4а) («заліковування» дефектів донорної природи) [7]. У даному контексті цікавими є дослідження інтерметалічного напівпровідника n - HfNiSn , сильно легованого домішкою Nb ($4d^4 5s^1$), уведеною у структуру шляхом заміщення у кристалографічній позиції 4а атомів Hf ($5d^2 6s^2$). Оскільки атом Nb містить більше d -електронів, ніж атом Hf , очікували на появу структурних дефектів донорної природи та домішкових донорних станів ε_D у забороненій зоні ε_g . Змінюючи концентрацію таких станів можемо змінювати ступінь компенсації напівпровідника $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ та механізми електропровідності. Це дозволяє оптимізувати кінетичні властивості термоелектричного матеріалу для підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну [2, 3].

Наведені нижче результати дослідження структурних, кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей інтерметалічного напівпровідника n - HfNiSn , легованого домішкою Nb , а також їхнє співставлення з результатами моделювання електронної структури дозволить ідентифікувати механізми електропровідності для визначення умов синтезу термоелектричних матеріалів з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

I. Методики дослідження

Зразки $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x = 0.01-0.10$, виготовляли методом електродугового сплавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента не нижчий за 99,9 мас. %) в атмосфері очищеного аргону (як гетер використовували губчастий титан). Для надання сплавам рівноважного стану проводили гомогенізувальне відпалювання за температури 1073 К упродовж 700 год з подальшим гартуванням у холодній воді без попереднього розбивання ампул. Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи проводили за масивами дифракційних даних, отриманих на дифрактометрах ДРОН-2,0м ($\text{Fe } K\alpha$ -випромінювання) і STOE STADI P ($\text{Cu } K\alpha_1$ – випромінювання). Хімічний склад зразків контролювали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU). Структурні параметри зразків твердого розчину $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ розраховували за допомогою програми Fullprof Suite [8]. Для упорядкованого варіанту кристалічної структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ проведено моделювання електронної структури методом KKR (метод Коррінгі-Кона-Ростокера) у наближенні когерентного потенціалу CPA і локальної густини LDA [6]. Для розрахунків методом KKR використано ліцензоване програмне забезпечення AkaiKKR та SPR-KKR у наближенні LDA для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi-Janak-Williams (MJW) [9]. Зона Бріллюєна розбивалася на 1000 k -точок, які використовувались для моделювання енергетичних властивостей шляхом розрахунку DOS. Ширина енергетичного вікна складала 22 еВ і вибиралася так, щоб захопити всі напів-остовні (semi-core) стани p -елементів. Точність розрахунку положення рівня Фермі $\varepsilon_F \pm 4$ меВ. Для дослідження електротранспортних властивостей використовували зразки правильної геометричної форми, виготовлені із застосуванням електроіскрової різки. Температурні залежності питомого електроопору $\rho(T)$ вимірювали двозондовим методом, коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$ по відношенню до міді в інтервалі температур 80–400 К. Вимірювання спаду напруги проводили за різних напрямів струму для зменшення впливу «паразитних» ефектів у місцях контактів. Магнітну сприйнятливості зразків $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ $\chi(x)$ вимірювали методом Фарадея за кімнатної температури.

II. Дослідження структурних параметрів $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$

Рентгенівські фазовий та структурний аналізи, а також дослідження мікроструктури поверхні зразків $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ показали, що вони кристалізуються у структурному типі MgAgAs [1], а на рентгенівських дифрактограмах відсутні відбиття інших фаз. На рис. 1, як приклад, наведено фотографію поверхні та дифрактограму зразка $\text{Hf}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{NiSn}$.

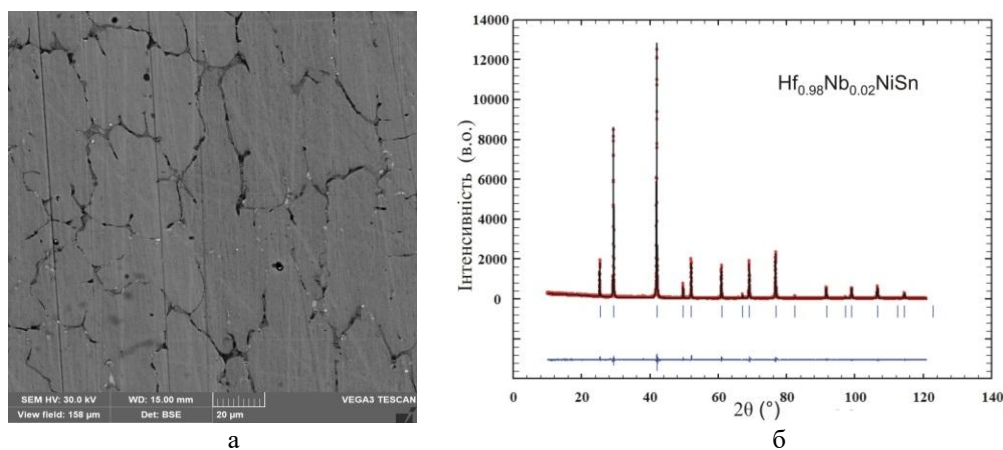


Рис. 1. Фотографія поверхні (а) та дифрактограма (б) зразка $\text{Hf}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{NiSn}$.

Розрахований за дифракційними даними період елементарної комірки $a(x)$ зразків $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x = 0-0.10$, виявив складний характер поведінки зі зміною концентрації атомів Nb (рис. 2, крива 2). За концентрацій Nb $x = 0-0.02$ значення періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ прогнозовано зменшується, оскільки атомний радіус Nb ($r_{\text{Nb}}=0.146$ нм) менший, ніж атомний радіус Hf ($r_{\text{Hf}}=0.158$ нм). Оскільки атом Nb ($4d^45s^1$) містить більше d -електронів, ніж атом Hf ($5d^26s^2$), у напівпровіднику електронного типу провідності на ділянці концентрацій домішкових атомів $0 < x \leq 0.02$ будуть генеруватися структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні ε_g збільшиться концентрація донорних станів ε_D , що в експерименті має зумовити стрімке зменшення значень питомого електроопору.

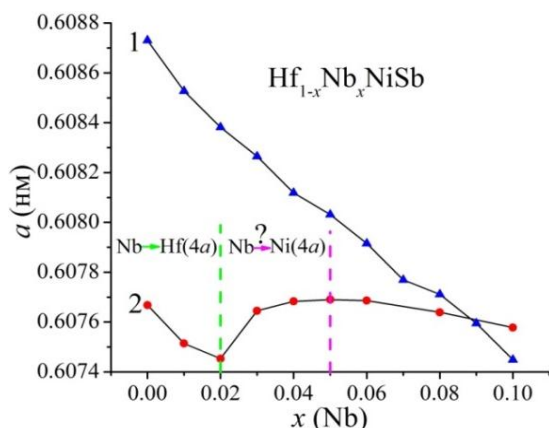


Рис. 2. Зміна періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$: 1 – моделювання; 2 – експеримент.

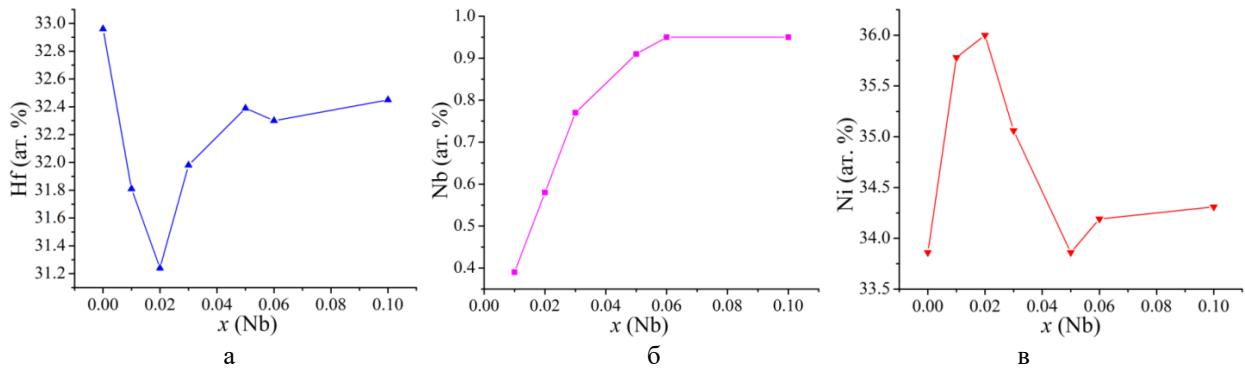
Результати розрахунку методом KKR (пакет програм AkaiKKR [6]) зміни значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x = 0-0.10$, у припущенні, що у кристалографічній позиції 4a відбувається заміщення атомів Hf на атоми Nb, показують лінійне зменшення періоду (рис. 2, крива 1). Таке зменшення значень $a(x)$ є передбачуваним, оскільки атомний радіус Nb менший, ніж Hf. При цьому, як видно з рис. 2, у діапазоні концентрацій $x = 0-0.02$ швидкість зменшення періоду комірки $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ є практично однаковою як для випадку

моделювання, так і експерименту (кути нахилу залежностей $a(x)$ є близькими).

У даному контексті привертасмо увагу на суттєву різницю у значеннях періоду елементарної комірки a сполуки HfNiSn , отримані з рентгеноструктурних досліджень та при моделюванні (рис. 2). Розрахований за дифракційними даними період елементарної комірки a сполуки HfNiSn становить $a_{\text{exp}}=0.60767$ нм, а отриманий моделюванням є більшим і рівний $a_{\text{mod}}=0.608731$ нм. Така суттєва різниця є ще одним доказом існування області гомогенності для сполуки HfNiSn та неупорядкованості її кристалічної структури у результаті витіснення до $\sim 1\%$ атомів Hf атомами Ni [5]. Оскільки атомний радіус Ni ($r_{\text{Ni}}=0.125$ нм) значно менший за атомний радіус Hf ($r_{\text{Hf}}=0.158$ нм), то витіснення атомами Ni до $\sim 1\%$ атомів Hf з кристалографічної позиції 4a зумовить зменшення інтегрального значення періоду комірки сполуки HfNiSn . Це і є причиною різниці у значеннях періоду комірки сполуки HfNiSn , отримані з експерименту та при моделюванні.

За більших концентрацій домішки Nb ($x > 0.02$) значення періоду елементарної комірки $a(x)$ зразків $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ стрімко зростають і цей ріст у діапазоні концентрацій $x = 0.02-0.05$ відбувається з різною швидкістю (різний кут нахилу залежності $a(x)$). За ще більших концентрацій атомів Nb, $x > 0.05$, зразки, окрім основної кубічної фази, містять незначні вкраплення домішкової фази. Тому дослідження електрокінетичних та магнітних властивостей $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ проведено лише для зразків з концентрацією атомів Nb $x = 0-0.05$.

Для встановлення природи такої неочікуваної поведінки експериментально визначених значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x = 0-0.10$, за допомогою рентгеноспектрального аналізу визначено хімічний склад зразків (рис. 3). Наведені результати хімічного складу зразків $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ дозволяють припустити, що ріст періоду елементарної комірки $a(x)$ за концентрацій $0.02 < x \leq 0.05$ може бути пов'язаний з витісненням з позиції 4a атомів Ni ($3d^84s^2$), які у сполуці HfNiSn займали до $\sim 1\%$ положень атомів Hf [5]. Отже, за концентрацій $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $0.02 < x \leq 0.05$, також може існувати твердий розчин заміщення,

Рис. 3. Зміна концентрації атомів Hf (а), Nb (б) та Ni (в) зразків $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ за даними ЕДРС.

однак тепер атоми Nb витісняють з позиції $4a$ атоми Ni, які повертаються у власну кристалографічну позицію $4c$. Такі структурні зміни у $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ мають зумовити упорядкування кристалічної структури напівпровідника. З іншого боку, якщо відбувається упорядкування кристалічної структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ і атоми Ni ($r_{\text{Ni}}=0.125$ nm) з позиції $4a$ повертаються у власну кристалографічну позицію $4c$, то їхні місця у позиції $4a$ (віртуальні вакансії) займають атоми Nb ($r_{\text{Nb}}=0.146$ nm), які мають більший атомний радіус. Саме це зумовлює, на нашу думку, збільшення значень періоду комірки $a(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ за концентрацій $x=0.02-0.05$. За ще більших концентрацій атомів Nb, $x>0.05$, спостерігається зменшення значень $a(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ (рис. 2, крива 2).

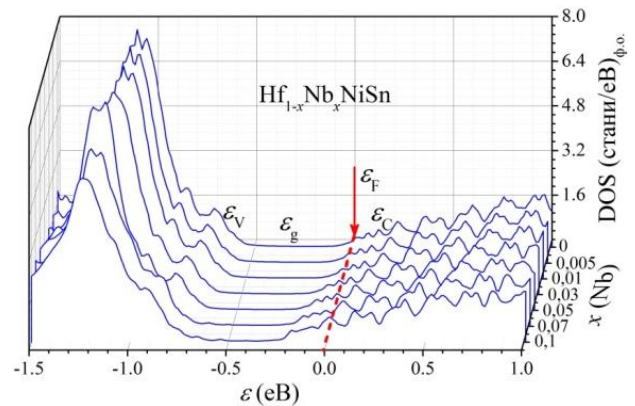
Враховуючи, що атом Nb ($4d^45s^1$) має менше d -електронів, ніж атом Ni ($3d^84s^2$), заміщення у позиції $4a$ атомів Ni на атоми Nb генерує у напівпровіднику структурні дефекти акцепторної природи та відповідні акцепторні стани ε_A в його забороненій зоні ε_g . Генерування у напівпровіднику електронного типу провідності $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ акцепторних станів за концентрацій $x=0.02-0.05$ приведе до збільшення ступеня компенсації та зменшення концентрації вільних електронів через захоплення їх акцепторами. При цьому в експерименті сповільниться зменшення значень питомого електроопору.

Отже, результати рентгеноструктурних та рентгеноспектральних досліджень напівпровідника n - HfNiSn , легованого атомами Nb, показали, що у діапазоні концентрацій $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $0 < x \leq 0.02$, атоми Nb більшою мірою витісняють атоми Hf з позиції $4a$, генеруючи домішкові донорні стани у забороненій зоні ε_g напівпровідника, а в діапазоні концентрацій $x=0.02-0.05$ витісняють атоми Ni з тієї ж позиції $4a$, що супроводжується упорядкуванням кристалічної структури та генеруванням домішкових акцепторних станів. Співвідношення донорних та акцепторних станів визначатиме тип електропровідності (напівпровідниковий чи металічний), а також основних носіїв струму.

III. Моделювання властивостей $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$

Розрахунок розподілу густини електронних станів

(DOS) для упорядкованого варіанту кристалічної структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ дозволяє встановити динаміку зміни розташування рівня Фермі ε_F , ширини забороненої зони ε_g та кінетичних властивостей напівпровідника (рис. 4).

Рис. 4. Моделювання розподілу густини електронних станів DOS для упорядкованого варіанту структури напівпровідника $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$.

З рис. 4 видно, що в n - HfNiSn рівень Фермі ε_F (пунктирна лінія) знаходиться у забороненій зоні ε_g біля краю зони провідності ε_C , а електрони є основними носіями струму. Оскільки заміщення атомів Hf на атоми Nb генерує структурні дефекти донорної природи, то вже за концентрації домішки $x=0.005$ у напівпровіднику $\text{Hf}_{0.995}\text{Nb}_{0.005}\text{NiSn}$ рівень Фермі ε_F перетне край зони провідності ε_C : відбудеться перехід провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [10]. В експерименті маємо, що спостерігати металізацію електропровідності $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$: на температурних залежностях питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ зникнуть активаційні ділянки, а значення електроопору будуть зростати з температурою у силу дії механізмів розсіювання. При цьому у $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ зберігається заборонена зона ε_g .

IV. Дослідження кінетичних та магнітних властивостей $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$

Дослідження поведінки питомого електроопору ρ (рис. 5) та коефіцієнта термо-ерс α (рис. 6) для $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ показало повну узгодженість із

висновками, зробленими як на основі структурних досліджень напівпровідника, так і моделювання його електронної структури. Як видно з рис. 5а, значення електроопору практично лінійно збільшуються з ростом температури для кожного складу $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$.

Такий характер зміни значень $\rho(T, x)$ вказує, що вже за найменших в експерименті концентрацій домішки Nb, що відповідає складу $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x = 0.01$, рівень Фермі ε_F перетнув край зони провідності ε_C – відбувся перехід провідності діелектрик-метал [10], а вільні електрони визначають провідність напівпровідника. Результати зміни значень питомого опору $\rho(x, T)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ за різних температур (рис. 5б) показують, що на залежностях $\rho(x, T)$ можна виділити кілька характерних ділянок: $0.01 \leq x \leq 0.03$ та $0.03 \leq x \leq 0.05$. На першій ділянці концентрацій Nb має місце стрімке зменшення значень питомого опору $\rho(x, T)$, пов'язане з ростом концентрації вільних електронів при перетині рівнем Фермі ε_F зони провідності ε_C , коли атоми Nb більшою мірою витісняють атоми Hf з позиції 4а, генеруючи домішкові донорні стани у забороненій зоні ε_g напівпровідника.

На другій ділянці, коли рівень Фермі ε_F вже знаходиться у зоні провідності ε_C , відносна зміна значень питомого електроопору $\rho(x, T)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ є набагато меншою, ніж на першій ділянці. Ми вважаємо, що за цих концентрацій атоми Nb тепер більшою мірою витісняють атоми Ni також з позиції 4а, що супроводжується генеруванням акцепторних станів, які захоплюють вільні електрони, зменшуючи їхню концентрацію. Оскільки за усіх концентрацій атомів Nb знак коефіцієнта термо-ерс α $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ від'ємний (рис. 6), генерованих акцепторних станів недостатньо не лише для зміни типу провідності напівпровідника, але і для виходу рівня Фермі ε_F із зони провідності ε_C назад у заборонену зону ε_g , де він знаходився в *n*-HfNiSn.

На залежностях $\alpha(x, T)$ також можна виділити аналогічні дві концентраційні ділянки, як і на залежностях $\rho(x, T)$, пов'язаних із входженням рівня Фермі ε_F у зону провідності ε_C та генеруванням за концентрацій $0.03 \leq x \leq 0.05$ домішкових акцепторних станів у забороненій зоні ε_g напівпровідника

$\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$.

Наведені результати зміни значень структурних (рис. 2), енергетичних (рис. 4) та кінетичних властивостей (рис. 5, 6) узгоджуються з результатами експериментальних вимірювань магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ (рис. 7а). Дослідження показали, що напівпровідник *n*-HfNiSn є слабким діамagnetиком, про що свідчать від'ємні значення питомої магнітної сприйнятливості за кімнатної температури. Легування *n*-HfNiSn атомами Nb робить напівпровідник $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ парамагнетиком Паулі, в якого магнітна сприйнятливість визначається виключно електронним газом і є пропорційною густині станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)(x)$. Як можна бачити з рис. 7а, залежність $\chi(x)$ стрімко наростає на ділянці концентрацій $x = 0-0.02$, що ми пов'язуємо із генеруванням донорних станів та збільшенням концентрації вільних електронів при заміщенні атомів Hf на атоми Nb. За більших концентрацій Nb швидкість зміни магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, як і $\rho(x, T)$ та $\alpha(x, T)$, зменшується, вказуючи на генерування акцепторних станів, які захоплюють вільні електрони, зменшуючи їхню концентрацію.

Наведені експериментальні результати не дозволяють отримати числові значення швидкості генерування акцепторних та донорних станів, що можна зробити лише при співставленні результатів експериментальних вимірювань структурних та кінетичних властивостей з моделюванням цих властивостей за різних варіантів просторового розміщення атомів у вузлах комірки. Однак, ці результати виходять за межі даної роботи.

У напівпровідниковому твердому розчині $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ реалізується критерій досягнення максимальних значень коефіцієнта термоелектричної потужності Z^* ($Z^* = \alpha^2 / \rho$, де α – коефіцієнт термо-ерс, ρ – питомий електроопір) [3]. На рис. 7б представлена залежність $Z^*(x)$, з якої можемо бачити, що значення коефіцієнта термоелектричної потужності у напівпровідниковому твердому розчині $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ є більшими, ніж у нелегованому напівпровіднику *n*-HfNiSn. З рис. 7б слідує, що при перетині рівнів Фермі

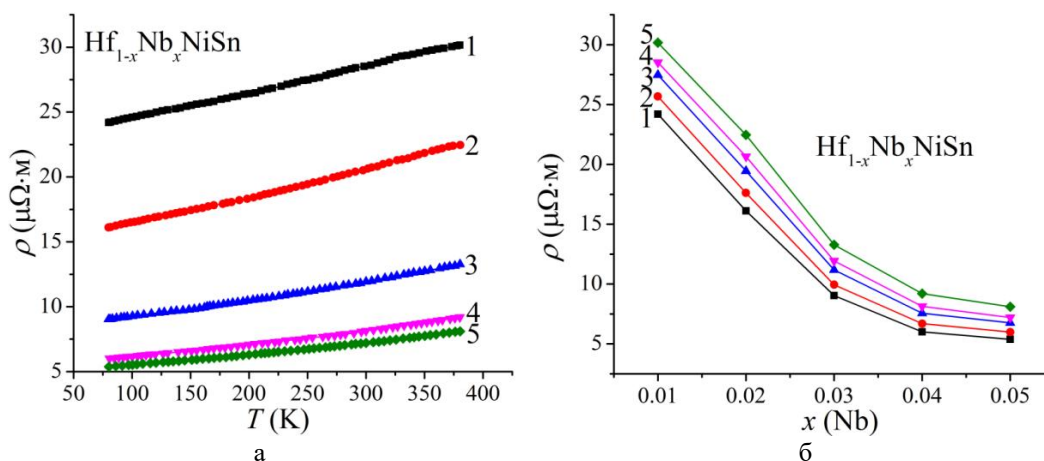


Рис. 5. Температурні (а) та концентраційні (б) залежності питомого електроопору ρ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$. а: 1 – $x=0.01$; 2 – $x=0.02$; 3 – $x=0.03$; 4 – $x=0.04$; 5 – $x=0.05$; б: 1 – $T=80$ К; 2 – $T=160$ К; 3 – $T=250$ К; 4 – $T=300$ К; 5 – $T=380$ К

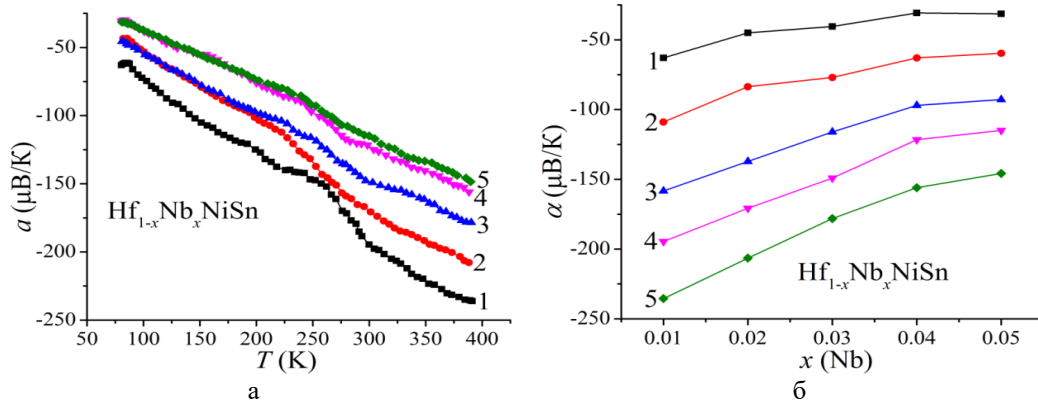


Рис. 6. Температурні (а) та концентраційні (б) залежності коефіцієнта термо-ерс α $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$.
а: 1 - $x=0.01$; 2 - $x=0.02$; 3 - $x=0.03$; 4 - $x=0.04$; 5 - $x=0.05$;
б: 1 - $T=80$ K; 2 - $T=160$ K; 3 - $T=250$ K; 4 - $T=300$ K; 5 - $T=380$ K

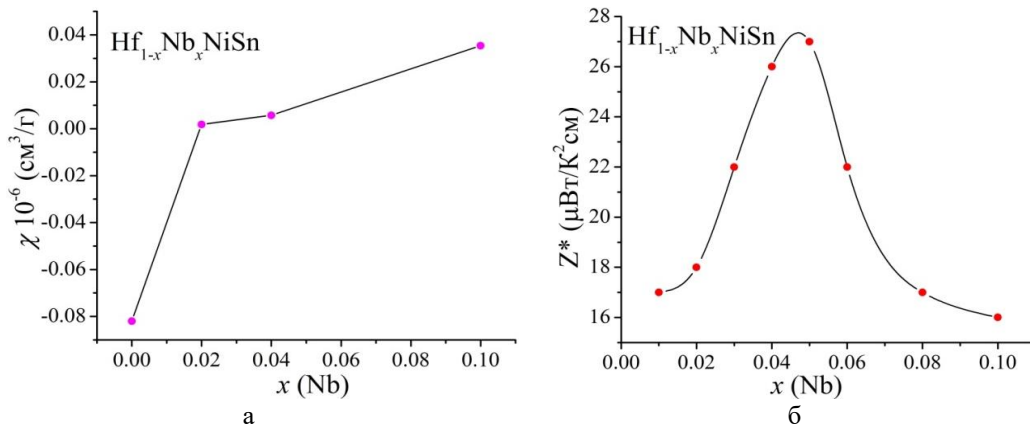


Рис. 7. Зміна значень питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (а) та коефіцієнта термоелектричної потужності $Z^*(x)$ (б) $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ при $T=300$ K.

ε_F та зони провідності ε_C , коли ще високими є значення коефіцієнта термо-ерс α і стрімко зменшилися значення питомого електроопору ρ $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, на залежностях $Z^*(x)$ має місце екстремум, який спостерігається за всіх досліджених температур. На основі наведених результатів можемо стверджувати, що отриманий та досліджений напівпровідниковий твердий розчин $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

Висновки

За результатами комплексного дослідження структурних, кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей нового термоелектричного матеріалу $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, отриманого легуванням напівпровідника n - HfNiSn атомами Nb, уведеними у структуру шляхом заміщення у кристалографічній позиції 4a атомів Hf, встановлено, що за концентрацій $x=0.02$ включно існує твердий розчин заміщення $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ атомів Hf ($5d^26s^2$) на атоми Nb ($4d^45s^1$). При цьому у структурі $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ генеруються дефекти донорної природи (Nb містить більше d -електронів, ніж атом Hf), а в забороненій зоні ε_g з'являються домішкові донорні стани ε_D . Зроблено припущення, що за концентрацій $0.02 < x \leq 0.05$ також існує твердий розчин заміщення, однак тепер атоми Nb витісняють з позиції 4a атоми Ni ($3d^84s^2$), які були

у позиції 4a сполуки HfNiSn при заміщенні до $\sim 1\%$ атомів Hf. Тепер у структурі $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ генеруються дефекти акцепторної природи (Nb містить менше d -електронів, ніж атом Ni), а в забороненій зоні ε_g з'являються домішкові акцепторні стани ε_A . Співвідношення донорних та акцепторних станів визначає тип провідності $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$. Показано, що напівпровідниковий твердий розчин $\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ володіє високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

Подяка

Робота виконана в рамках грантів МОН України (№ 0124U000989, № 0124U001146). Автори Л. Ромака, Ю. Стадник, А. Горинь, П. Демченко вдячні за фінансову підтримку Simons Foundation (SFI-PD-Ukraine 00014574).

Ромака Любов – к.х.н., пров.н.сп. кафедри неорганічної хімії ЛНУ ім. І. Франка;

Стадник Юрій – к.х.н., пров.н.сп. кафедри неорганічної хімії ЛНУ ім. І. Франка;

Ромака Володимир – д.т.н., к.ф.-м.н., професор НУ «Львівська політехніка»;

Горинь Андрій – к.х.н., старший наук. сп. кафедри неорганічної хімії ЛНУ ім. І. Франка;

Ромака Віталій – д.т.н., к.х.н., доктор фізики Технічного Університету м. Дрезден, Німеччина;

- [1] R. Marazza, R. Ferro, G. Rambaldi, *Some phases in ternary alloys of titanium, zirconium, and hafnium, with a MgAgAs or AlCu₂Mn type structure*, J. Less-Common Met. 39, 341 (1975); [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(75\)90207-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(75)90207-6).
- [2] V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, V.Ya. Krayovskyy, L.P. Romaka, O.P. Guk, V.V. Romaka, M.M. Mykyychuk, A.M. Horyn, *The latest heat-sensitive materials and temperature transducers*, Lviv Polytechnic Publishing House, Lviv (2020); <https://opac.lpnu.ua/bib/1131184>.
- [3] V.A. Romaka, D. Fruchart, Yu.V. Stadnyk, J. Tobola, Yu.K. Gorelenko, M.G. Shelyapina, L.P. Romaka, V.F. Chekurin, *Conditions for attaining the maximum values of thermoelectric power in intermetallic semiconductors of the MgAgAs structural type*, Semiconductors 40(11), 1275, (2006); <https://doi.org/10.1134/S1063782606110054>.
- [4] V.A. Romaka, P. Rogl, Yu.V. Stadnyk, E.K. Hlil, V.V. Romaka, A.M. Goryn, *Features of conductivity of the intermetallic semiconductor n -ZrNiSn heavily doped with a Bi donor impurity*, Semiconductors, 46(7), 887 (2012); <https://doi.org/10.1134/S1063782612070172>.
- [5] V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, V. Krayovskii, *Peculiarities of structural disorder in Zr- and Hf-containing Heusler and half-Heusler stannides*, Intermetallics 35, 45 (2013); <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2012.11.022>.
- [6] M. Schruter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy, *First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys*, Phys. Rev. B 52, 188 (1995); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.188>.
- [7] V.A. Romaka, P. Rogl, V.V. Romaka, D. Kaczorowski, V.Ya. Krayovskyy, Yu.V. Stadnyk, and A. M. Horyn, *Features of the Band Structure and Conduction Mechanisms of n -HfNiSn Heavily Doped with Y*, Semiconductors 51(2), 139, (2017). <https://doi.org/10.1134/S106378261702018X>.
- [8] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis*, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7 378, 118 (2001); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118>.
- [9] V. Moruzzi, J. Janak, A. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon Press, NY (1978); <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-022705-4.50002-8>.
- [10] B.I. Shklovskii and A.L. Efros, *Electronic properties of doped semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1984); <https://doi.org/10.1007/978-3-662-02403-4>.

L. Romaka¹, Yu. Stadnyk¹, V.A. Romaka², A. Horyn¹, V.V. Romaka^{3,4}, P. Demchenko¹,
P. Haranyuk²

Research on a new thermoelectric material obtained by doping of n -HfNiSn with Nb atoms

¹Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine, lyubov.romaka@gmail.com;

²National University “Lvivska Politechnika”, Lviv, Ukraine, volodymyr.romaka@gmail.com;

³Technische Universität Dresden, Chair of Inorganic Chemistry II, Dresden, Germany, vitaliy.romaka@tu-dresden.de

⁴Institute for Solid State Research, IFW-Dresden, Dresden, Germany

The structural, kinetic, energetic, and magnetic properties of the new thermoelectric material Hf_{1-x}Nb_xNiSn, obtained by doping the n -HfNiSn semiconductor with Nb atoms introduced into the structure by substituting Hf atoms in the crystallographic position 4a, have been investigated. It has been established that at concentrations of $x = 0.02$ inclusive, there is a solid solution of Hf_{1-x}Nb_xNiSn substitution of Hf atoms ($5d^26s^2$) for Nb atoms ($4d^45s^1$). In this case, defects of donor nature are generated in the Hf_{1-x}Nb_xNiSn structure (Nb contains more d -electrons than the Hf atom), and impurity donor states ε_D appear in the band gap ε_g . At concentrations of $0.02 < x \leq 0.05$, substitution probably occurs by displacing Ni atoms from position 4a, which in the original HfNiSn compound was occupied by a statistical mixture of Hf and Ni atoms. In this case, defects of an acceptor nature are generated in the Hf_{1-x}Nb_xNiSn structure (Nb contains fewer d -electrons than the Ni atom), and impurity acceptor states ε_A appear in the band gap ε_g . The ratio of donor and acceptor states determines the type of conductivity of Hf_{1-x}Nb_xNiSn. It is shown that the semiconductive solid solution Hf_{1-x}Nb_xNiSn is highly efficient in converting thermal energy into electrical energy.

Keywords: semiconductor, electrical conductivity, thermopower coefficient, Fermi level.