

Ю.В. Стадник¹, Л.П. Ромака¹, П. Рогль², Е.К. Хлїль³, В.В. Ромака^{2,4}, А.М. Горинь¹

Кристалічна та електронна структури твердого розчину заміщення $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$

¹Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна

²Інститут фізичної хімії Віденського університету, А-1090 Відень, Австрія;

³Інститут Нееля Національного центру наукових досліджень, ВР 166, Гренобль 38042, Франція

⁴Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

Досліджено кристалічну та електронну структури твердого розчину заміщення $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$. Встановлено область існування $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ (до $x \approx 0,20$) та розраховано розподіл електронної густини (DOS) у рамках самоузгодженого методу Корринґи-Кона-Ростокера у наближенні когерентного потенціалу (KKR–CPA–LDA). Розрахунки вказують на напівпровідниковий характер зонної структури $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$, а уведення атомів Dy у структуру сполуки $TiNiSn$ призводить до дрейфу рівня Фермі в напрямку валентної зони.

Ключові слова: напівпровідник, густина станів, рівень Фермі.

Стаття постуила до редакції 03.06.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

Вступ

Можемо констатувати, що за останні десятиліття не було досягнуто істотного покращення термоелектричних характеристик однорідних матеріалів, які використовуються для прямого перетворення теплової енергії в електричну. Оскільки принципів фізичних обмежень ефективності термоелектричного перетворення енергії на даний час не існує, логічним є продовження пошуку нових термоелектричних матеріалів з покращеними характеристиками. Сьогодні найбільшу ефективність перетворення теплової енергії в електричну мають напівпровідники та напівметали з концентрацією носіїв струму порядку 10^{19} см^{-3} [1]. Одним з методів покращення ефективності перетворення теплової енергії в електричну у таких напівпровідникових матеріалах є їх легування донорними/акцепторними домішками [2].

Виходячи з наведеного, очевидним є перспективність пошуку нових матеріалів для термоелектричних перетворювачів енергії шляхом дослідження властивостей твердих розчинів заміщення на основі напівпровідникових сполук. Наші попередні дослідження процесів уведення у структуру сполуки $ZrNiSn$ (структурний тип (СТ) $MgAgAs$) атомів рідкісноземельних металів Nd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, перехідних 3d-металів – Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu та 4d-металів – Y, Nb, Mo, а також 5p-елементів – In та Sb, дозволили встановити складний механізм входження домішкових атомів у

кристалічну структуру $ZrNiSn$, який, у кінцевому випадку, визначає її фізичні властивості [3]. Виявилось, що найбільш впливовими факторами є природа домішкових атомів та їх концентрація, що є зрозумілим, а також особливості кристалічної структури сполуки $ZrNiSn$, пов'язані з її дефектністю [4].

Пропонована робота є логічним продовженням досліджень впливу сильного легування інтерметалічних напівпровідникових сполук СТ $MgAgAs$ різного типу домішками з метою пошуку та оптимізації властивостей термоелектричних матеріалів.

I. Методика експерименту

Зразки сплавів твердого розчину $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ ($x = 0 \div 0,3$) виготовлено методом електродугового сплавлення вихідних компонентів в атмосфері очищеного аргону. Для приготування зразків використовували метали із вмістом основного компоненту (мас. %): Dy - 99,9, Ti - 99,96, Ni - 99,99, Sn - 99,999. Гомогенізуючий відпал провели у вакуумованих ампулах з кварцевого скла при 800°C впродовж 1000 год. з наступним гартуванням у холодній воді без розбивання ампули.

Рентгенофазовий та структурний аналізи сплавів виконано за дифрактограмами, одержаними на дифрактометрі Guinier-Huber image plate system ($CuK\alpha_1$; $8^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$). Періоди ґратки порашовані методом найменших квадратів з використанням

внутрішнього еталону Ge ($a_{Ge} = 0.565791$ нм) при допомозі комплексу програм CSD [5].

Розрахунок розподілу густини електронних станів (DOS) проведено в рамках методу KKR в наближенні когерентного потенціалу CPA [6] та локальної густини LDA [7] для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією MJW [7] у напів-релятивістському тлумаченні основного рівня з врахуванням спин-орбітальної взаємодії. Зона Бріллюена була розбита на 1100 k -точок які використовувались для розрахунків густини електронних станів.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Рентгенівські фазовий та структурний аналізи зразків твердого розчину $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ виявили, що вони є однофазними до $x \approx 0,20$ і кристалізуються у СТ MgAgAs (просторова група $F\bar{4}3m$). Параметри ґратки усіх зразків визначено за даними дифрактометрії методом порошку і наведено на рис. 1.

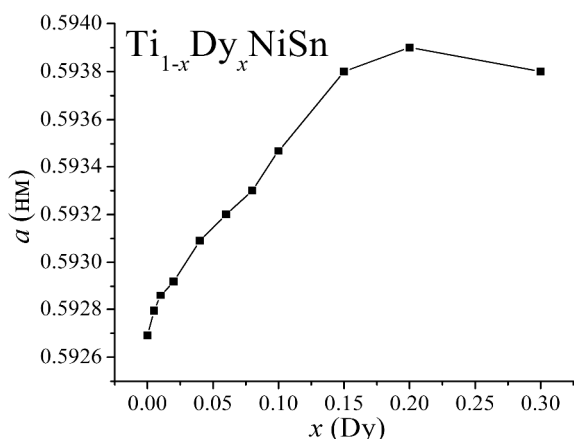


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$.

У таблиці наведені результати уточнення кристалічної структури сполуки $TiNiSn$ методом порошку з одночасним уточненням ізотропних параметрів атомного зміщення та зайнятості кристаліграфічних позицій атомів. Як видно із представлених результатів, кристаліграфічна позиція атому Ti частково зайнята атомами Ni , а найменші значення фактору достовірності (R_{Br}) одержані саме для моделі кристалічної структури $TiNiSn$, у якій кристаліграфічна позиція атомів Ti частково ($\sim 0,5$ ат%) зайнята атомами Ni . Уточнення кристалічної структури сполуки $TiNiSn$ для варіанту моделі, що відповідає упорядкованому розташуванню атомів у відповідності до структурного типу MgAgAs, давало значення R_{Br} фактору більшим, ніж для випадку неупорядкованого варіанту.

Рентгеноструктурні дослідження кристалічної структури зразків $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ показали, що

Таблиця

Розподіл і параметри атомного зміщення атомів у структурі $TiNiSn$, визначені методом порошку ($a = 0,592733(6)$ нм, $R_{Br} = 4,25\%$)

Атоми	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{iso} \cdot 10^2$, нм ²
*Ti	4a	0	0	0	1,06(4)
Ni	4c	1/4	1/4	1/4	0,82(4)
Sn	4b	1/2	1/2	1/2	0,53(1)

Зайнятість позицій атомів:

$$*Ti = 0,94(2)Ti + 0,06(2)Ni$$

уведення домішкових атомів Dy у структуру сполуки $TiNiSn$ упорядковує її кристалічну структуру, а значення періоду елементарної комірки $a(x)$ монотонно зростають у діапазоні концентрацій $0 \leq x \leq 0,20$ (рис. 1). Така поведінка залежності $a(x)$ $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ є очікуваною, оскільки атомний радіус Dy ($r_{Dy} = 0,177$ нм) переважає такий для Ti ($r_{Ti} = 0,145$ нм). Звертаємо увагу на наявність двох лінійних ділянок на залежності $a(x)$: $0 \leq x \leq 0,005$ та $x \geq 0,005$. Подібна особливість на залежності $a(x)$ мала місце для всіх досліджених твердих розчинів $Zr_{1-x}R_xNiSn$ [3] і слугувала додатковим підтвердженням правильності запропонованої моделі кристалічної структури сполуки $ZrNiSn$. У випадку $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ дана особливість також свідчить про правильність моделі кристалічної структури сполуки $TiNiSn$ [3]. Дійсно, якщо у вихідній структурі $TiNiSn$ кристаліграфічна позиція атомів Ti частково зайнята атомами меншого розміру (Ni), то при легуванні напівпровідника атомами рідкісноземельного металу на ділянці $0 \leq x \leq 0,005$ відбувається заміщення атомів меншого розміру ($r_{Ni} = 0,124$ нм) атомами більшого розміру (Dy). При концентраціях домішки $x \geq 0,005$ всі атоми Ni будуть витіснені з позицій атомів Ti і буде мати місце заміщення атомів Ti атомами Dy . У такому разі, амплітуда зміни значень періоду елементарної комірки $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ на ділянках $0 \leq x \leq 0,005$ та $x \geq 0,005$ буде різною; у першому випадку ця зміна буде більшою, на що вказує більший кут нахилу залежності $a(x)$, що можливе при частковій зайнятості позицій атомів Ti атомами меншого розміру Ni .

Таким чином, заміщення атомів Ti на атоми Dy у структурі $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ без зміни типу кристалічної ґратки буде мати місце до значень $x \leq 0,20$. Необхідно зазначити, що у випадку твердого розчину $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ заміщення атомів Zr на атоми Y без зміни типу кристалічної ґратки мало місце до значень $x \leq 0,43$, тобто протяжність твердого розчину є більшою [3, 4]. Факт різної кількості атомів Dy , які можуть увійти у структури сполук $TiNiSn$ та $ZrNiSn$ без руйнування їх кристалічних структур, є інтуїтивно зрозумілим, оскільки атомний радіус Ti ($r_{Ti} = 0,145$ нм) є меншим від такого у Zr ($r_{Zr} = 0,160$ нм). А тому, для порушення гармонії

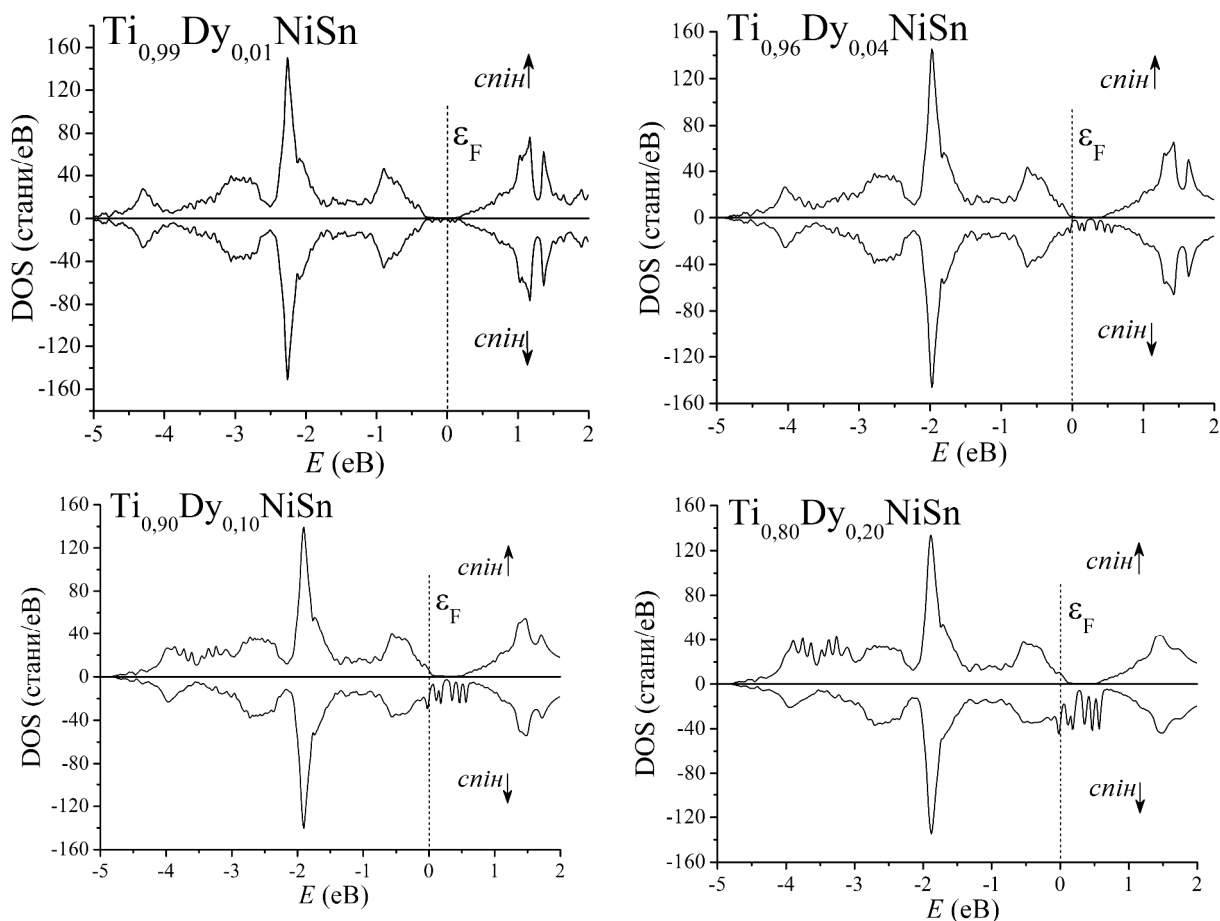


Рис. 2. Розподіл електронної густини (DOS) $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$.

структури сполуки $TiNiSn$ потрібно меншу кількість атомів великого розміру ($r_Y = 0,180$ нм), ніж у випадку сполуки $ZrNiSn$.

Дослідження електронної структури сполуки $TiNiSn$ при уведенні атомів Du здійснено для випадку упорядкованої кристалічної структури $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ (рис. 2). Можемо бачити, що в області існування твердого розчину $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ даний матеріал є напівпровідником, про що свідчить наявність забороненої зони. Окрім того, рівень Фермі у нелегovanому напівпровіднику $TiNiSn$ знаходиться у забороненій зоні поблизу дна зони провідності. Таке розташування рівня Фермі засвідчує, що електрони є основними носіями електричного струму. Оскільки структурні дослідження показали, що атоми Du ($4f^{10}5d^{10}6s^2$) займають кристалграфічну позицію атому Ti ($3d^24s^2$), то у структурі $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ генеруються структурний дефект акцепторної природи. У такому разі, уведення в n - $TiNiSn$ найменших концентрацій акцепторної домішки Du призведе до радикальної перебудови електронної структури напівпровідника.

Розрахунок густини станів на рівні Фермі засвідчує, що для незначних концентрацій Du густина станів визначається d -елекtrонам Ti з вкладом d -станів Ni . При збільшенні концентрації Du визначальним є внесок d -електронів Du . Уведення незначної кількості атомів Du ($x < 0,005$) в

неупорядковану кристалічну структуру $TiNiSn$, в якій атоми Ni частково займають кристалграфічну позицію $4b$, супроводжується одночасним збільшенням концентрації атомів Du та зменшення концентрації атомів Ni , що займали «чужу позицію» атому Ti . При обчисленні значень густини станів на рівні Фермі $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ ми вважали, що для значень $x = 0,005$ половина атомів $Ni(4b)$ ($0,25$ ат%) вже буде витіснена з позицій атомів Ti . У той же час, результати дослідження парціального внеску компонентів у значення загального (сумарного) розподілу електронної густини як для упорядкованого, так і для неупорядкованого варіантів кристалічної структури $TiNiSn$ показали значний внесок саме атомів $Ni(4c)$ у формування значень загального DOS.

Легування n - $TiNiSn$ домішкою Du супроводжується дрейфом рівня Фермі (e_F) у напрямі валентної зони, що призведе до зміни типу основних носіїв струму – від електронів до дірок, а в експерименті – до зміни знаку коефіцієнта термо-ЕРС. В експерименті також повинно мати місце зменшення значень енергії активації із рівня Фермі на край рухливості валентної зони у міру наближення рівня Фермі до стелі валентної зони та значень стрибкової провідності.

На рис. 3 показана зміна значень густини станів (сумарна) на рівні Фермі $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$. Дано короткий аналіз процесу зміни значень густини

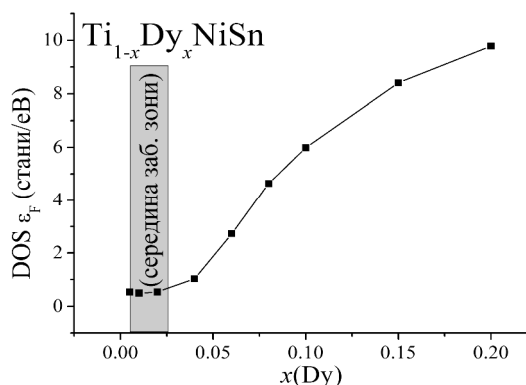


Рис. 3. Зміна значень густини станів на рівні Фермі $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ $x = 0 \div 0,20$.

станів на рівні Фермі $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ на ділянці концентрацій атомів Dy, $0 \leq x \leq 0,05$. Значення густини станів на рівні Фермі спочатку зменшуються до значень концентрації $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$, $x \approx 0,01$, а потім плавно зростають (залежність $DOS_{e_F}(x)$ проходить через мінімум при $x \approx 0,01$). Така поведінка зумовлена дрейфом рівня Фермі від дна зони провідності, де він був у n-TiNiSn, у напрямі до середини забороненої зони при уведенні у напівпровідник електронного типу провідності акцепторної домішки. В районі концентрацій домішки $x \approx 0,01$ рівень Фермі буде рівновіддаленим від зон неперервних енергій – розташується по середині забороненої зони напівпровідника (реалізується ситуація, подібна до стану власного напівпровідника).

У випадку напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$ рівень Фермі проходив середину забороненої зони при більших концентраціях ($x \approx 0,02$) [3, 4]. При подальшому

збільшенні концентрації акцепторів, $0,01 < x$, рівень Фермі буде здійснювати дрейф тепер вже у напрямі валентної зони, яку перетне у районі концентрацій $x \approx 0,08 \div 0,10$. Дрейф рівня Фермі у напрямі валентної зони буде супроводжуватися спочатку незначним збільшення значень густини станів на рівні Фермі, а при підході до зони та її перетині залежність $DOS_{e_F}(x)$ змінюється набагато суттєвіше. Після входження рівня Фермі у валентну зону швидкість зміни значень густини станів (нахил залежності $DOS_{e_F}(x)$) у діапазоні концентрацій акцепторної домішки Dy, $x \geq 0,10$, зменшується, однак монотонно зростає. Перетин рівнем Фермі валентної зони $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ буде супроводжуватися переходом провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [3].

Проведені нами дослідження кристалічної та електронної структур $Ti_{1-x}Dy_xNiSn$ дають можливість прогнозувати електрокінетичні властивості твердих розчинів заміщення на основі напівпровідників СТ MgAgAs, про що мова буде йти у наступній роботі.

Робота виконана у рамках гранту Міністерства освіти і науки України № ДР 0111U001088.

Стадник Ю.В. – к.х.н.,	провідний	науковий
співробітник;		
Ромака Л.П. – к.х.н.,	провідний	науковий
співробітник;		
Рогль П. – доктор фізики, професор, директор;		
Хміль Е.К. – доктор фізики Інституту;		
Ромака В.В. – к.х.н., старший викладач;		
Горинь А.М. – к.х.н.,	старший	науковий
співробітник.		

- [1] A.V. Dmitriev, I.P. Zvjagin. Uspehi fizicheskikh nauk 180(8), 821 (2010).
- [2] V.A. Romaka, D. Frushart, Yu.V. Stadnyk, J. Tobola, Yu.K. Gorelenko, M.G. Shelyapina, L.P. Romaka, V.F. Chekurin. Semiconductors 40(11), 1289 (2006).
- [3] V.A. Romaka, V.V. Romaka, Ju.V. Stadnik. Intermetalichni napivprovidniki: vlastivosti ta zastosuvannja (Vidavnicтво Nacional'nogo universitetu «L'vivs'ka politehnika», L'viv, 2011).
- [4] V.A. Romaka, D. Fruchart, E.K. Hlil, R.E. Gladyshevskii, D. Gignoux, V.V. Romaka, B.S. Kuzhel, and R.V. Krayjvskii. Semiconductors 44(3), 293 (2010).
- [5] L.G. Akselrud, Yu.N. Grin, P.Yu. Zavalii, V.K. Pecharsky, V.S. Fundamenskii. Proceedings of the 12th European Crystallographic Meeting, vol. 3 (Nauka, Moscow)
- [6] H. Akai. J. Phys.: Condens. Matter 1, 8045 (1989).
- [7] L. Hedin, B.I. Lundqvist. J. Phys. C: Solid St. Phys. 4, 2064 (1971).
- [8] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams. Calculated electronic properties of metals (Pergamon Press, NY, 1978).

Yu.V. Stadnyk¹, L.P. Romaka¹, P. Rogl², E.K. Hlil³, V.V. Romaka^{2,4}, A.M. Horyn¹

Crystal and Electronic Structures of $\text{Ti}_{1-x}\text{Dy}_x\text{NiSn}$ Substitutional Solid Solution

¹*Ivan Franko National University of Lviv, Kyryl & Mephody Str., 6, 79005, Lviv, Ukraine;*

²*Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Austria*

³*Institut Neel, CNRS, BP 166, Grenoble 38042, France;*

⁴*National University "Lvivska Politechnika", Lviv, 79013 Ukraine*

The crystal and electronic structures of $\text{Ti}_{1-x}\text{Dy}_x\text{NiSn}$ substitutional solid solution were investigated. It was determined its homogeneity region which reached up to $x \approx 0.20$. The distribution on density of electronic states within the framework of self-congruent Korringa–Kohn–Rostoker method in coherent potential approximation (KKR-CPA-LDA) was calculated. The calculations specified in semiconducting character of electronic band structure, and including of Dy atoms to the TiNiSn crystal structure results in Fermi level shifting to the valence band.

Keywords: semiconductor, density of states, Fermi level.