

УДК 537.323; 4-19;538.911.915

Ромака В.А.^{1,2}, Рогль П.-Ф.³, Ромака Л.П.⁴, Крайовський В.Я.²,
Стадник Ю.В.⁴, Качаровський Д.⁵, Горинь А.М.⁴

¹Інститут прикладних проблем механіки і математики
ім. Я.С. Підстригача НАН України,
вул. Наукова, 3-б, Львів, 79060, Україна;

²Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна;

³Віденський університет, вул. Верингерштрассе, 42,
Відень, А-1090, Австрія;

⁴Львівський національний університет ім. І. Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна;

⁵Інститут низьких температур і структурних досліджень
ім. В. Тшебетовського Польської Академії наук, вул. Окольна, 2,
Вроцлав, 50-422, Польща

**ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРНИХ, ЕНЕРГЕТИЧНИХ ТА
КІНЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО
МАТЕРІАЛУ $TiNiSn_{1-x}Ga_x$**

Досліджено кристалічну та електронну структури, температурні і концентраційні залежності питомого опору та коефіцієнта термоЕРС $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ у діапазоні: $T = 80 - 400$ К, $x = 0.02 - 0.15$. Показано, що легування n - $TiNiSn$ домішкою Ga приводить до генерування у кристалі як структурних дефектів акцепторної природи при зайнятті атомами Ga позиції $4b$ атомів Sn , так і донорної природи у вигляді вакансії у позиції атомів Sn . Встановлено механізми електропровідності термоелектричного матеріалу $TiNiSn_{1-x}Ga_x$.

Ключові слова: електронна структура, електроопір, коефіцієнт термоЕРС.

The crystal and electronic structures, the temperature and concentration dependences of resistivity and the Seebeck coefficient of $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ were investigated in the range of $T = 80-400$ K, $x = 0.02-0.15$. It was shown that doping of n - $TiNiSn$ with Ga impurity atoms led to the generation in the crystal of acceptor structural defects at occupation by Ga atoms of $4b$ sites of Sn atoms, and donor defects as vacancies in the Sn atomic sites. The mechanism of conductivity of $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ thermoelectric material was established.

Key words: electronic structure, resistivity, thermo-power coefficient.

Вступ

Одним із способів отримання термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну є генерування у кристалі структурних дефектів донорної і/або акцепторної природи, що за певних умов змінює значення коефіцієнта термоЕРС та питомого електроопору [1].

Дослідження термоелектричних матеріалів на основі n - $TiNiSn$, отриманих шляхом заміщення атомів Sn , показали складний механізм входження домішки у структуру напівпровідника. Так, у випадку заміщення атомів Sn ($5s^25p^2$) на In ($5s^25p^1$) у кристалі $TiNiSn_{1-x}In_x$ одночасно генеруються як структурні

дефекти акцепторної природи (атом In має менше число p -електронів, ніж атом Sn), так і донорної шляхом генерування вакансій у кристалографічній позиції $4b$ атомів Sn [2]. При цьому рівень Фермі ε_F залишався біля зони провідності, на що вказували від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС. Відсутність зміни знаку коефіцієнта термоЕРС з від'ємного на додатній мало місце також у випадку $TiNiSn_{1-x}Al_x$ [3], де очікувалося генерування акцепторів, оскільки Al ($3s^23p^1$), як і In , володіє у порівнянні з Sn меншим числом p -електронів.

У роботі представлено результати дослідження впливу легуючої домішки Ga ($4s^24p^1$) на зміну кристалічної структури, розподіл густини електронних станів (DOS), електрокінетичні та енергетичні характеристики $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, що дозволить виявити особливості механізму електропровідності та виробити шляхи оптимізації параметрів матеріалу для отримання максимальних значень термоелектричної добротності [4].

Методики досліджень

Зразки $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Методом рентгеноструктурного аналізу (метод порошку) отримані масиви даних (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $CuK\alpha_1$), а за допомогою програми Fullprof [5] розраховано структурні характеристики. Хімічний та фазовий склад зразків контролювалися за допомогою мікрозондового аналізатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Розрахунки електронної структури проводились методами Корінги-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [6] з використанням обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [7]. Положення рівня Фермі ε_F проведено з точністю ± 8 меВ. Температурні і концентраційні залежності питомого електроопору (ρ) та коефіцієнта термоЕРС (α) вісносно міді вимірювалися в діапазоні температур $T = 80 - 400$ К у зразках складів $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, $x = 0.01 - 0.15$ ($N_A^{Ga} \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} - 2.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$).

Дослідження кристалічної структури $TiNiSn_{1-x}Ga_x$

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ показав їхню відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівські фазовий та структурний аналізи не виявили на дифрактограмах слідів інших фаз. Оскільки атомний радіус Ga ($r_{Ga} = 0.141$ нм) є меншим за такий у Sn ($r_{Sn} = 0.162$ нм), то монотонне зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ слугувало одним з аргументів заміщення атомів Sn на атоми Ga (рис. 1, крива 1).

Уточнення кристалічної структури $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ методом порошку підтвердило результат [8] стосовно неупорядкованості кристалічної структури n - $TiNiSn$ ($x = 0$), суть якої полягає у частковому, до $\sim 1\%$, зайнятті атомами Ni кристалографічної позиції $4a$ атомів Ti , а формулу напівпровідника можна записати $(Ti_{1-z}Ni_z)NiSn$, $z \leq 0.01$. Якщо пригадати, що атом Ni ($3d^84s^2$) володіє більшими числом d -електронів, ніж атом Ti ($3d^24s^2$), то у кристалі генеруються структурні дефекти донорної природи («априорне» легування донорами [8]), а електрони є основними носіями електрики.

Структурні дослідження також показали, що уведення атомів Ga упорядковує кристалічну структуру $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ («заліковує» структурні дефекти): атоми Ni покидають позицію атомів Ti ($4a$). Окрім того, структурні зміни перерозподіляють густину електронних станів. Так, якщо в n - $TiNiSn$ існують структурні дефекти донорної природи як результат витіснення до $\sim 1\%$ атомів Ti атомами Ni [8], то упорядкування структури $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ супроводжується, з одного боку, зменшенням числа донорів – Ni покидає позицію Ti . З іншого боку, оскільки атом Ga володіє на один p -електрон менше, ніж Sn , то у кристалі генеруються структурні дефекти акцепторної природи. У такому разі,

легування напівпровідника n - $TiNiSn$ електронного типу провідності найменшими концентраціями акцепторної домішки збільшить ступінь компенсації (співвідношення числа донорів та акцепторів) [1, 9]. При концентраціях, коли атоми Ni покинуть позицію $4a$ атомів Ti , у кристалі наростає концентрація акцепторів, повинен змінитися тип основних носіїв струму, а ступінь компенсації буде зменшуватися. Важливо зазначити, що упорядкування структури $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ робить її стійкою, а кінетичні характеристики відтворюваними при термоциклюванні.

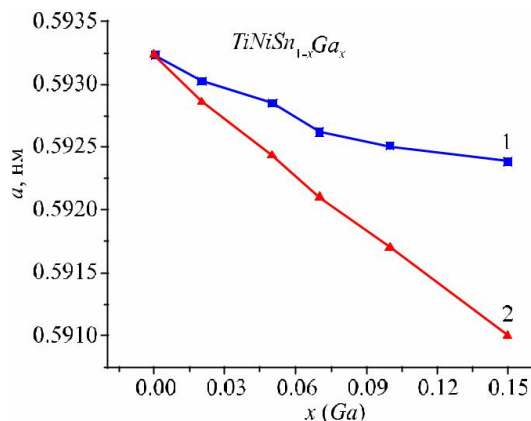


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки $TiNiSn_{1-x}Ga_x$:
1 – експеримент, 2 – розрахунок.

У той же час, моделювання зміни значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ у випадку зайняття атомами Ga кристалографічної позиції атомів $4b$ атомів Sn неочікувано показало, що зменшення значень $a(x)$ відбувається швидше (рис. 1, крива 2), ніж дає експеримент (рис. 1, крива 1). На основі отриманого результату можна припустити, що у структурі $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ відбулися зміни, які не можливо ідентифікувати рентгенівськими методами дослідження, однак вони спричиняють перерозподіл густини електронних станів і, як наслідок, властивості кристала.

Дослідження електронної структури $TiNiSn_{1-x}Ga_x$

Для моделювання механізмів електропровідності, поведінки рівня Фермі ϵ_F , ширини забороненої зони ϵ_g $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ розрахована густина електронних станів (DOS). Оскільки легування n - $TiNiSn$ атомами Ga упорядковує кристалічну структуру, розрахунок DOS проведено для упорядкованого варіанту структури (рис. 2). З рис. 2 видно, що при уведенні в n - $TiNiSn$ акцепторної домішки Ga рівень Фермі ϵ_F дрейфує від дна зони провідності ϵ_C , на відстані ~ 16.9 меВ від якої він розташовувався [8], у напрямі валентної зони ϵ_V , яку перетне при $x \approx 0.04$.

Дрейф рівня Фермі ϵ_F від краю зони провідності ϵ_C до валентної зони ϵ_V відображає також зміну співвідношення основних носіїв струму $TiNiSn_{1-x}Ga_x$. Так, для концентрацій $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, $x < 0.02$, коли рівень Фермі ϵ_F знаходиться між зоною провідності ϵ_C та серединою забороненої зони ϵ_g , електрони є основними носіями електрики. У такому разі, легування напівпровідника n - $TiNiSn$ електронного типу провідності найменшими концентраціями акцепторів буде супроводжуватися збільшенням ступеня компенсації [1, 9]. У свою чергу при $x > 0.02$ і аж до перетину рівнем Фермі ϵ_F валентної зони ϵ_V дірки є основними носіями електрики. У такому разі, легування напівпровідника p -типу акцепторами повинно привести до зменшення ступеня компенсації. Окрім того, перетин рівнем Фермі ϵ_F валентної зони змінить механізм електропровідності $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ від активаційної до металічної (перехід діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [9]).

Розрахунок густини електронних станів $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ дозволяє прогнозувати його кінетичні характеристики, зокрема, поведінку коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ за різних температур (рис. 3). Для розрахунку $\alpha(x, T)$ використано робочу формулу [9]:

$$\alpha(x, T) = \frac{2\pi^2 k_B^2 T}{3 e} \left(\frac{d}{d\varepsilon} \ln g(\varepsilon_F) \right),$$

де $g(\varepsilon_F)$ – густина станів на рівні Фермі.

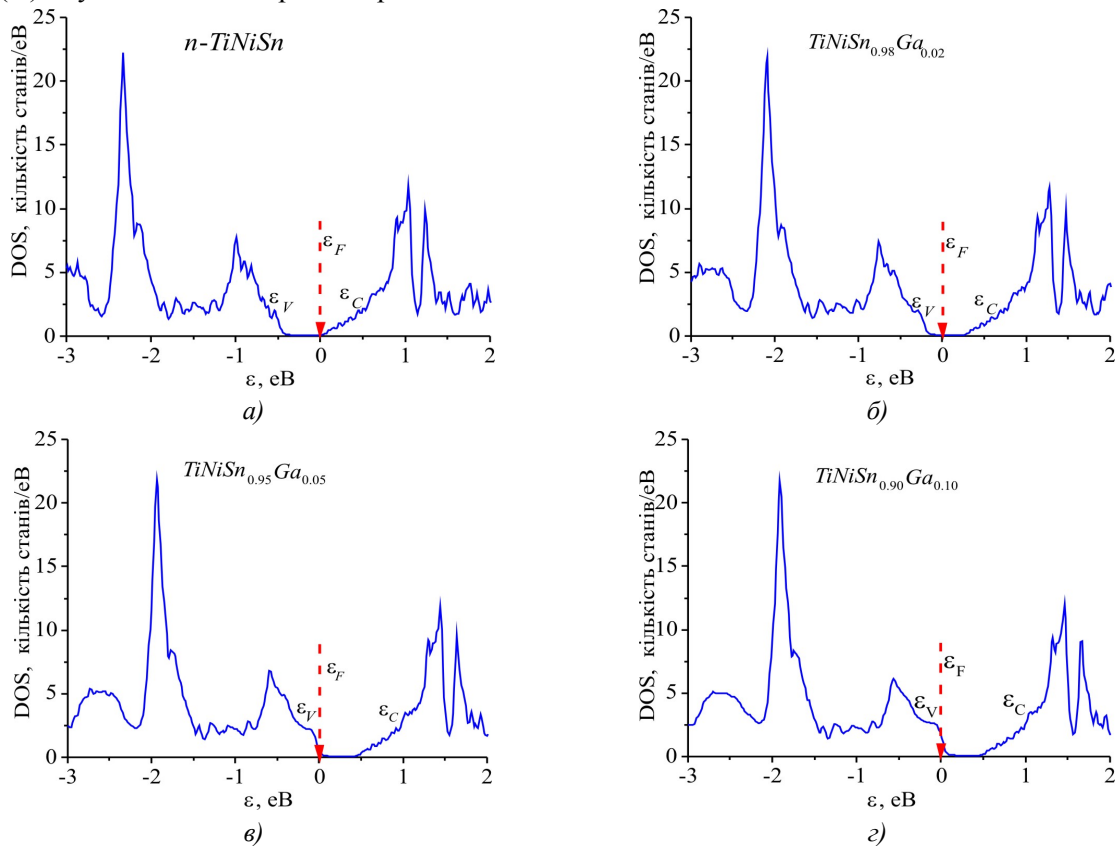


Рис. 2. Розрахунок густини електронних станів DOS $TiNiSn_{1-x}Ga_x$.

З рис. 3 видно, що за різних концентрацій Ga можна отримати у термоелектричному матеріалі високі значення коефіцієнта термоЕРС обох знаків, що може забезпечити високі значення термоелектричної добротності [4].

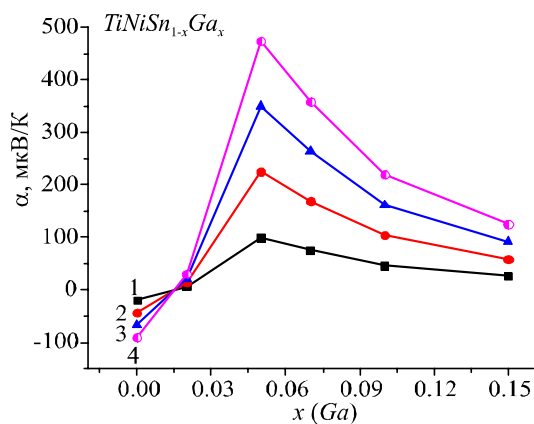


Рис. 3. Зміни значень коефіцієнта термоЕРС $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ за температур:
1 – 80 K; 2 – 180 K; 3 – 280 K; 4 – 380 K.

Отже, результати розрахунку DOS $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, виконані на основі структурних досліджень, вказують на акцепторну природу генерованих дефектів. Результати кінетичних досліджень $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ покажуть ступінь адекватності таких розрахунків реальним процесам у матеріалі.

Дослідження електрокінетичних та енергетичних характеристик $TiNiSn_{1-x}Ga_x$

Температурні залежності питомого опору $\ln\rho(1/T)$ та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ наведені на рис. 4. З високотемпературних активаційних ділянок залежностей $\ln\rho(1/T)$ обчислено значення енергії активації з рівня Фермі ε_F у зони неперервних енергій ε_1^p , а з таких же залежностей $\alpha(1/T)$ – значення енергій активації ε_1^a , що дають значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій сильно легованого і компенсованого напівпровідника (СЛКН) [1, 9].

Як видно з рис. 4, для всіх складів зразків $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ на залежностях $\ln\rho(1/T)$ присутні високотемпературні активаційні ділянки, що вказує на розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні, з якого відбувається активація носіїв струму у зони неперервних енергій. Отриманий результат суперечить результатам розрахунків DOS (рис. 2), які прогнозували перетин рівнем Фермі ε_F валентної зони і металізації провідності за концентрації $Ga\ x \approx 0.04$.

Уведення в $n-TiNiSn$ найменшої в експерименті концентрації атомів Ga шляхом заміщення Sn супроводжується стрімким збільшенням значень питомого електроопору $\rho(x)$ (рис. 5а), наприклад, за 80 К, від значень $\rho(x=0) = 56.5$ мкОм·м до $\rho(x=0.02) = 8885.2$ мкОм·м. Така поведінка $\rho(x)$ за різних температур (рис. 5а) є проявом описаної вище структурної особливості напівпровідника, яка є причиною одночасного зменшення вільних електронів за двома механізмами: (1) – зменшення числа донорів, коли атоми Ni покидають позицію $4a$ атомів Ti («заліковування» дефектів донорної природи) та (2) – «виморожування» вільних електронів в акцепторну зону, генеровану при зайнятті атомами Ga позиції атомів Sn . Саме зменшення концентрації вільних електронів n приводить до збільшення значень питомого електроопору, оскільки $\rho \sim 1/n$.

Як видно з рис. 4, для всіх складів зразків $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ на залежностях $\ln\rho(1/T)$ присутні високотемпературні активаційні ділянки, що вказує на розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні, з якого відбувається активація носіїв струму у зони неперервних енергій. Отриманий результат суперечить результатам розрахунків DOS (рис. 2), які прогнозували перетин рівнем Фермі ε_F валентної зони і металізації провідності за концентрації $Ga\ x \approx 0.04$.

Уведення в $n-TiNiSn$ найменшої в експерименті концентрації атомів Ga шляхом заміщення Sn супроводжується стрімким збільшенням значень питомого електроопору $\rho(x)$ (рис. 5а), наприклад, за 80 К, від значень $\rho(x=0) = 56.5$ мкОм·м до $\rho(x=0.02) = 8885.2$ мкОм·м. Така поведінка $\rho(x)$ за різних температур (рис. 5а) є проявом описаної вище структурної особливості напівпровідника, яка є причиною одночасного зменшення вільних електронів за двома механізмами: (1) – зменшення числа донорів, коли атоми Ni покидають позицію $4a$ атомів Ti («заліковування» дефектів донорної природи) та (2) – «виморожування» вільних електронів в акцепторну зону, генеровану при зайнятті атомами Ga позиції атомів Sn . Саме зменшення концентрації вільних електронів n приводить до збільшення значень питомого електроопору, оскільки $\rho \sim 1/n$.

Наявність екстремуму на залежності $\rho(x, T)$ за $x = 0.02$ (рис. 5а) та зменшення значень питомого електроопору $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ за більших концентрацій домішкових атомів Ga , наприклад, за 80 К, від значень $\rho(x=0.05) = 975.3$ мкОм·м до $\rho(x=0.10) = 280.1$ мкОм·м та $\rho(x=0.15) = 55.9$ мкОм·м вказує на стрімке збільшення у кристалі числа вільних носіїв струму. *A priori*, виходячи з результатів розрахунку електронної структури $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, такими вільними носіями повинні бути дірки, які визначатимуть електропровідність термоелектричного матеріалу.

Однак поведінка коефіцієнта термоЕРС $TiNiSn_{1-x}Ga_x\ \alpha(x)$ (рис. 4) та $\alpha(1/T)$ (рис. 5б) виявилася неочікуваною. Так, від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС $n-TiNiSn$ (або у іншому виді $Ti_{1-z}Ni_zNiSn$) є зрозумілими і пов'язані з «ап'юріорним легуванням» напівпровідника донорами, генерованими при зайнятті атомами Ni до $\sim 1\%$ ($z \approx 0.01$) позицій атомів Ti [8].

У свою чергу, у зразку $TiNiSn_{1-x}Ga_x, x = 0.02$, концентрація акцепторної домішки Ga переважає кон-

центрацію присутніх донорів ($y \approx 0.01$) в n - $TiNiSn$ («априорне легування») і мав би реалізуватися стан сильної компенсації, коли рівень Фермі ε_F мав би розташуватися трохи нижче середини забороненої зони ε_g . У той же час від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС за $x = 0.02$ свідчать (рис. 4, 5б), що концентрація генерованих акцепторів при заміщенні атомів Sn на атоми Ga є меншою, ніж концентрація донорів, а тому рівень Фермі ε_F фіксується домішковою донорною зоною (вище середини забороненої зони). Виходить, що концентрація донорів ($z \approx 0.01$) у $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, $x = 0.02$, переважає концентрацію акцепторів, а мало би бути навпаки.

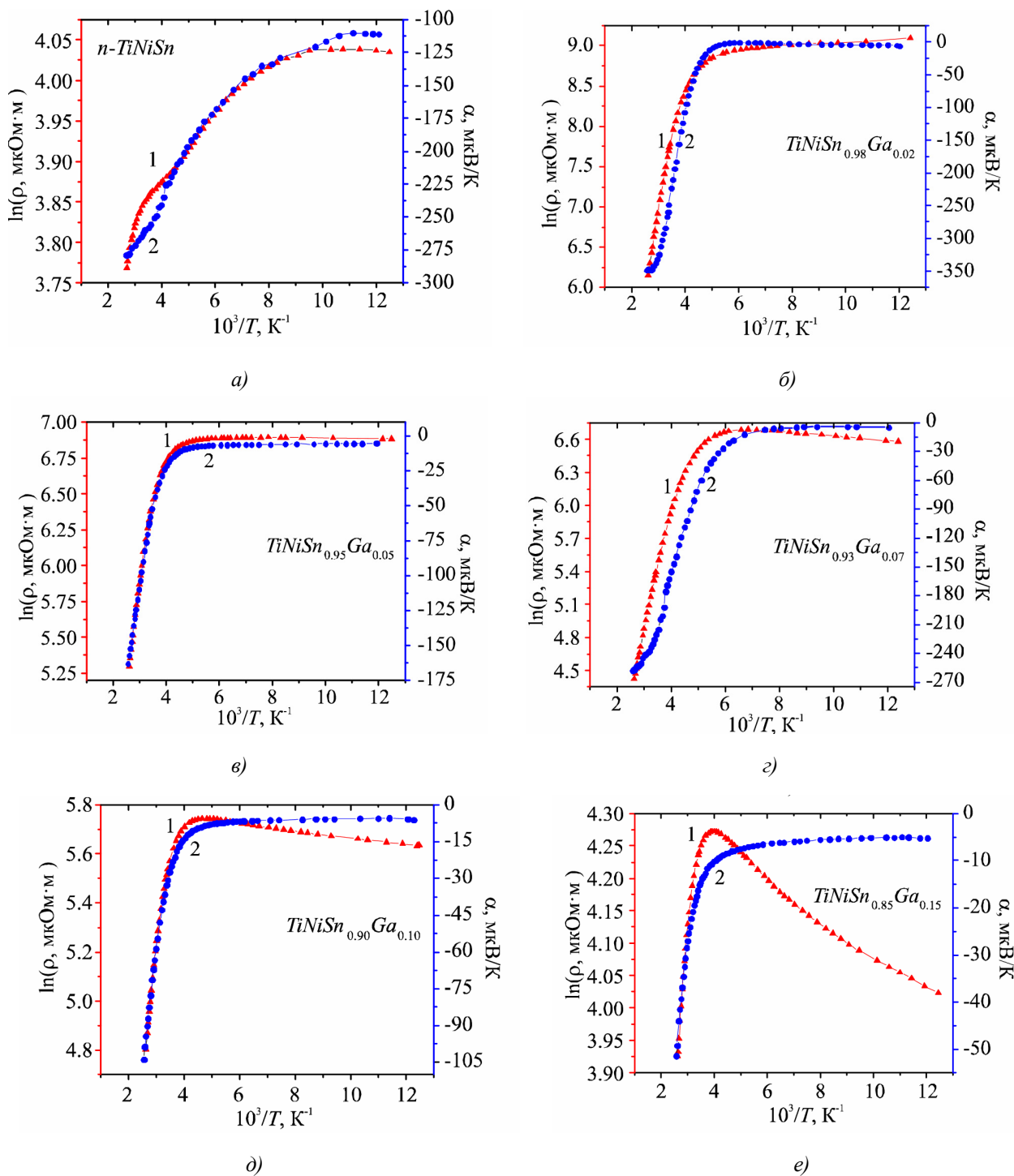


Рис. 4. Температурні залежності питомого електроопору та коефіцієнта термоЕРС $TiNiSn_{1-x}Ga_x$.

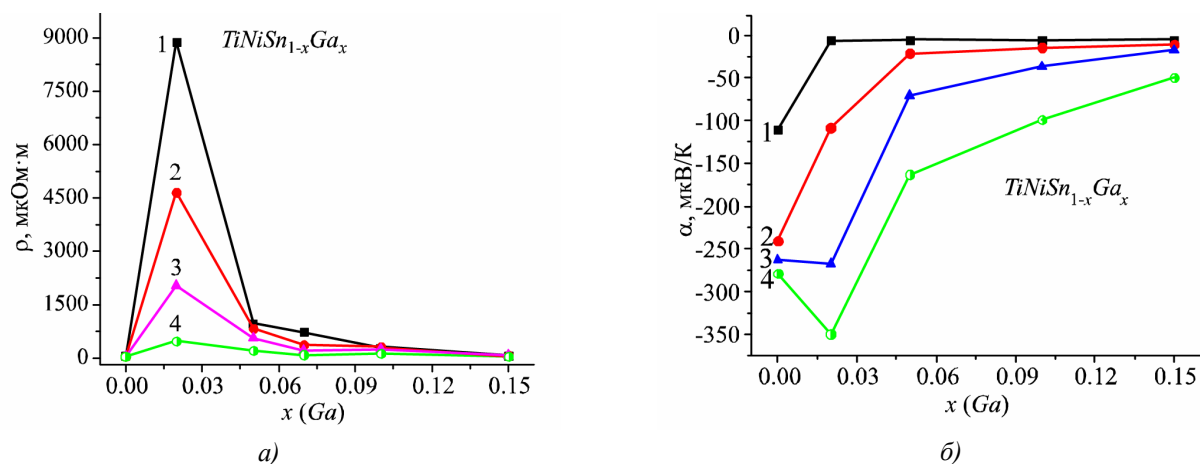


Рис. 5. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x)$ (а) та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ (б) $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ за температур: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К.

Більше того, в усіх зразках $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, $x \geq 0.02$, значення коефіцієнта термоЕРС залишалися від'ємними і, наприклад, за температури 80 К змінювалися від значень $\alpha(x=0) = -110.9$ мкВ/К до $\alpha(x=0.02) = -5.7$ мкВ/К та $\alpha(x=0.15) = -5.2$ мкВ/К, а за температури 380 К від значень $\alpha(x=0.02) = -349.7$ мкВ/К до $\alpha(x=0.15) = -49.3$ мкВ/К. Від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ для усіх складів та досліджуваних температур вказують, що основними носіями струму у кристалі і надалі залишаються електрони. Така поведінка коефіцієнта термоЕРС $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ нагадує поведінку кінетичних характеристик у випадку введення у $n-TiNiSn$ інших p -елементів In та Al [2, 3].

Отриманий результат не відповідає результатам розрахунків DOS $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, проведених для упорядкованого варіанту структури. При цьому у кристалі повинні були генеруватися лише дефекти акцепторної природи. Поведінка коефіцієнта термоЕРС (рис. 4, 5б) показує, що в $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ генеруються також дефекти донорної природи за невідомим механізмом, а концентрація донорів переважає концентрацію генерованих акцепторів.

У даному контексті цікаво прослідкувати за характером зміни енергетичних характеристик $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, отриманих з експериментальних досліджень температурних залежностей питомого опору $\ln\rho(1/T)$ та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ (рис. 6). Враховуючи, що значення коефіцієнта термоЕРС вказує на електрони як основні носії електрики $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, то високотемпературні активаційні ділянки на залежностях $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ відображають складний процес одночасного термічного закиду електронів з домішкової донорної зони у зону провідності та дірок у валентну зону. При цьому, концентраційна складова вільних електронів переважає таку для дірок.

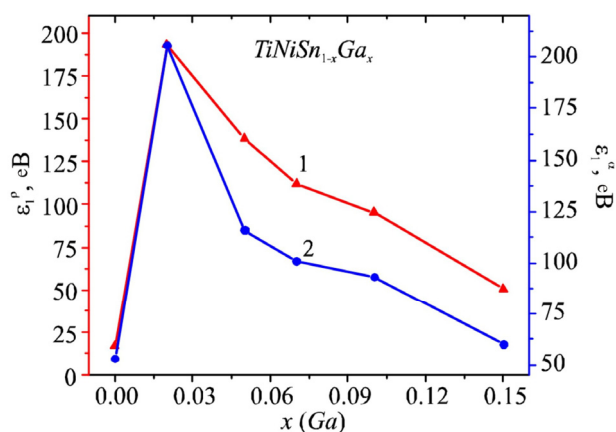


Рис. 6. Зміна значень енергій активації $\epsilon_1^p(x)$ (1) та $\epsilon_1^a(x)$ (2) $TiNiSn_{1-x}Ga_x$.

Стрімке збільшення значень енергії активації від 16.9 меВ для $x = 0$ до $\epsilon_1^p(x = 0.02) = 193.2$ меВ

однозначно показує, що рівень Фермі ϵ_F рухається у напрямі середини забороненої зони і суттєво віддалився від дна зони провідності. Така поведінка рівня Фермі ϵ_F може бути спричинена лише появою у кристалі $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ акцепторів, які захоплюють вільні електрони, зменшуючи їхню концентрацію, що збільшує ступінь компенсації напівпровідника (співвідношення акцепторів та донорів). Із лінійного характеру поведінки $\epsilon_1^p(x)$ на ділянці концентрацій $x = 0-0.02$ можна стверджувати, що рівень Фермі ϵ_F віддаляється від краю зони провідності з швидкістю $\Delta\epsilon_F/\Delta x = 88.2$ меВ / %Ga. Отриманий результат є логічним, бо концентрація домішки Ga росте за лінійним законом, то за таким же законом у $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ генеруються дефекти акцепторної природи.

Однак, наступне збільшення концентрації атомів Ga у $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, $x > 0.02$, приводить до зменшення значень енергії активації ϵ_1^p (рис. 6), що вказує на реверсний рух рівня Фермі ϵ_F тепер у напрямі зони провідності, оскільки значення коефіцієнта термоЕРС залишаються від'ємними (рис. 4, 5б). Так, значення енергії активації ϵ_1^p зменшуються від $\epsilon_1^p(x=0.05) = 138.6$ меВ до $\epsilon_1^p(x=0.10) = 95.4$ меВ та $\epsilon_1^p(x=0.15) = 50.9$ меВ, а швидкість руху рівня Фермі ϵ_F на ділянці концентрацій $x = 0.10 - 0.15$ становить $\Delta\epsilon_F/\Delta x = 8.5$ меВ / % Ga. З отриманого результату виходить, що, незважаючи на генерування у кристалі значного числа акцепторів ($p = 2.9 \cdot 10^{21}$ см⁻³ для $x = 0.15$), концентрація електронів є більшою. Виникає запитання, а за яким механізмом генеруються у кристалі донори, які є джерелом вільних електронів?

Одночасне генерування у кристалі структурних дефектів донорної та акцепторної природи супроводжується зміною ступеню компенсації, а також зміною амплітуди модуляції зон неперервних енергій СЛКН [1, 9] за законом, що відображає співвідношення іонізованих акцепторів та донорів. Цікавою виглядає зміна значень енергії активації $\epsilon_1^a(x)$, яка пропорційна амплітуді модуляції зон неперервних енергій $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ та відображає ступінь компенсації напівпровідника [1, 9]. З рис. 6 видно, що для $n-TiNiSn$ амплітуда модуляції становить $\epsilon_1^a(x=0) = 52.9$ меВ, а уведення в напівпровідник n -типу найменшої концентрації домішки Ga стрімко збільшує ступінь компенсації, вказуючи на появу дефектів протилежного знаку – акцепторів, про що свідчить ріст значень амплітуди модуляції $\epsilon_1^a(x=0.02) = 205.6$ меВ. При цьому основними носіями електрики залишаються електрони, що кореспондується з поведінкою енергії активації $\epsilon_1^p(x)$ $TiNiSn_{1-x}Ga_x$.

Подальше збільшення концентрації атомів Ga у $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, $x > 0.02$, супроводжується зменшенням значень енергії активації $\epsilon_1^a(x)$ від $\epsilon_1^a(x=0.05) = 115.8$ меВ до $\epsilon_1^a(x=0.10) = 93.03$ меВ та $\epsilon_1^a(x=0.15) = 59.8$ меВ, вказуючи на зменшення ступеню компенсації, що може бути лише за умови появи у кристалі електронів за невідомим механізмом, сумарна концентрація яких переважає концентрацію генерованих дірок.

Таким чином, результати структурних (поведінка періоду елементарної комірки $a(x)$) та кінетичних (від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС) досліджень напівпровідникового матеріалу $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ дозволяють говорити про складний механізм одночасного генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи при уведенні атомів Ga у структуру сполуки $TiNiSn$ шляхом заміщення атомів Sn. Зазначимо, що структурні дослідження $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ не виявили таких дефектів, оскільки їхня концентрація лежить за межами точності рентгенівських методів дослідження.

Уточнення кристалічної та електронної структур $TiNiSn_{1-x}Ga_x$

Для ідентифікації структурних дефектів в $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ використано метод, запропонований у [1]. Розраховувалася електронна структура $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ для різних варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки, так і ступеню зайнятості кристалографічних позицій усіх атомів власними або чужими атомами (рис. 7).

Шукалося таке просторове розташування атомів в елементарній комірці (або їхні вакансії) $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ (співвідношення дефектів донорної та акцепторної природи – ступінь компенсації), коли розрахована швидкість та характер руху рівня Фермі ϵ_F буде узгоджуватися з експериментально отриманими числовими значеннями енергії активації $\epsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі ϵ_F на край зони провідності. Виявилось, що найбільш прийнятним є варіант розташування атомів в $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, який передбачає появу вакансій у позиції атомів Sn (4b), концентрація яких росте при збільшенні вмісту атомів Ga . У такому випадку формулу термоелектричного матеріалу можна записати $TiNiSn_{1-x-y}$, де y – концентрація вакансій у позиції 4b атомів Sn .

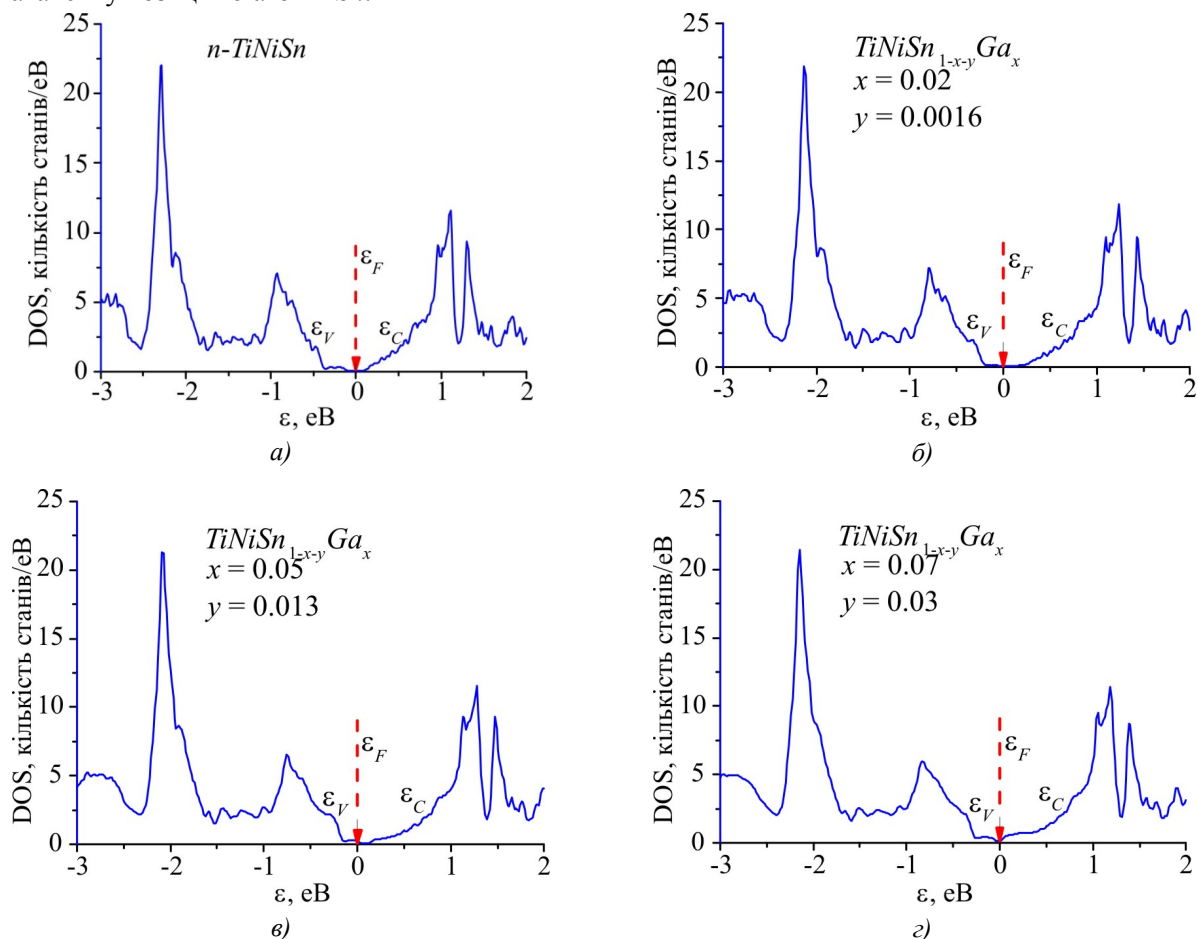


Рис. 7. Уточнений розрахунок густини електронних станів DOS $TiNiSn_{1-x}Ga_x$.

На основі нових результатів просторового розташування атомів у кристалічній структурі $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ було уточнено розрахунок розподілу густини електронних станів (рис. 7) та, зокрема, густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$, які узгоджуються з результатами експериментальних досліджень.

Висновки

Таким чином, у результаті комплексного дослідження структурних, енергетичних та кінетичних характеристик інтерметалічного напівпровідника $n-TiNiSn$, сильно легованого атомами Ga , встановлено механізми одночасного генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які змінюють ступінь компенсації термоелектричного матеріалу. Отримані результати дозволили виявити особливості механізму електропровідності за різних концентрацій і температур та виробити шляхи оптимізації параметрів матеріалу для отримання максимальних значень термоелектричної добротності [4].

Робота виконана у рамках грантів НАН і МОН України, № 0113U007687 і № 0114U005464.

Література

1. Ромака В.А. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування / В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник // Львів, вид.-во Львівської політехніки. – 2011. – 488 с.
2. Стадник Ю.В., Ромака В.А. Особливості механізмів електропровідності напівпровідникового твердого розчину $TiNiSn_{1-x}In_x$ // Термоелектрика. – 2007. – № 1. – С. 42 – 50.
3. Romaka L.P., Stadnyk Yu.V., Goryn A.M., Gorelenko Yu.K., Skolozdra R.V. $MgAgAs$ structure type solid solutions as a new thermoelectric material // 16th Intern. Conf. Thermoelectrics. Germany. Proceedings. – 1997. – P. 516 – 519.
4. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства / Л.И. Анатычук // К.: Наукова думка, 1979, 768 с.
5. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7. – 2001. – Vol. 378 – 381. – P. 118 – 123.
6. Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. 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.
7. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. Calculated electronic properties of metals // NY, Pergamon Press. – 1978. – 348 с.
8. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Hlil E.K., Stadnyk Yu.V., Budgerak S.M. Features of «a priori» Heavy Doping of the n - $TiNiSn$ Intermetallic Semiconductor // Semiconductors. – 20011. – Vol. 45. – P. 850 – 856.
9. Шкловский Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И. Шкловский // М.: Наука. – 1979. – 416 с.

Надійшла до редакції 24.06.2016