

Ю. Стадник¹, В.А. Ромака², Л. Ромака¹, А. Горинь¹, В. Пашкевич²

Експериментальні дослідження нового термоелектричного матеріалу на основі напівпровідникового твердого розчину $Ti_{1-x}Al_xNiSn$

¹Львівський національний університет ім. І. Франка, Львів, Україна, stadnykyu@gmail.com
²Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна, volodymyr.romaka@gmail.com

Досліджено структурні, електрокінетичні та енергетичні властивості напівпровідникового твердого розчину $Ti_{1-x}Al_xNiSn$, отриманого уведенням до структури пів-Гейслерої фази $TiNiSn$ атомів Al шляхом заміщення у кристалографічній позиції 4a атомів Ti. Показано, що на ділянці концентрацій $x = 0-0,01$ атоми Al, в основному, заміщають у позиції 4c атоми Ni, генеруючи акцепторні стани. Встановлено, що за температур $T = 80-160$ К співвідношення концентрації іонізованих акцепторних та донорних станів у $n-Ti_{1-x}Al_xNiSn$, $x = 0-0,04$, є незмінним, однак концентрація донорів є більшою. За вищих температур, $T \geq 250$ К, відбувається іонізація глибоких донорних станів, які існували в $n-TiNiSn$ як результат «априорного легування» напівпровідника. Виявлено додатковий механізм генерування донорних станів у $n-Ti_{1-x}Al_xNiSn$ при частковому зайнятті атомами Al тетраедричних порожнин структури. Співвідношення концентрацій генерованих донорно-акцепторних станів визначає положення рівня Фермі ϵ_F та механізми провідності $n-Ti_{1-x}Al_xNiSn$. Досліджений напівпровідниковий твердий розчин є перспективним термоелектричним матеріалом.

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

Подано до редакції 03.08.2023; прийнято до друку 21.02.2024.

Вступ

Термоелектричні матеріали на основі фаз пів-Гейслера (стр. тип MgAgAs, пр. група $F43m$ [1]) володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [2]. Утворення твердих розчинів заміщення на основі напівпровідникових фаз пів-Гейслера $MNiSn$ ($M - Ti, Zr, Hf$) дозволяє цілеспрямовано змінювати значення питомої електропровідності σ , коефіцієнтів термо-ерс α і теплопровідності κ та отримувати високі значення термоелектричної добротності Z ($Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$) [3]. У свою чергу, розуміння механізмів електропровідності твердих розчинів на основі фаз пів-Гейслера є визначальним у процесі оптимізації кінетичних характеристик напівпровідникових термоелектричних матеріалів для підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну шляхом

зміни концентрації домішки [2, 4].

У запропонованій роботі досліджено новий напівпровідниковий твердий розчин $Ti_{1-x}Al_xNiSn$, отриманий заміщенням у кристалографічній позиції 4a сполуки $TiNiSn$ атомів Ti ($3d^24s^2$) на атоми Al ($3d^23p^1$), що повинно генерувати у кристалі структурні дефекти акцепторної природи (атом Al володіє меншим числом електронів на зовнішніх оболонках, ніж Ti). Дослідження структурних, кінетичних та енергетичних властивостей твердого розчину $Ti_{1-x}Al_xNiSn$ дозволить зрозуміти природу механізму електропровідності, що зробить процес отримання термоелектричного матеріалу керованим та прогнозованим.

Попередні структурні дослідження фази пів-Гейслера $TiNiSn$ встановили невпорядкованість її кристалічної структури, яка полягає в існуванні статистичної суміші атомів Ti та Ni у

кристалографічній позиції атомів Ti (4a). Показано, що у позиції 4a відбувається заміщення ~0,5 % атомів Ti на Ni, а сполука описується формулою $(\text{Ti}_{0,995}\text{Ni}_{0,005})\text{NiSn}$ [5]. Часткове зайняття атомами Ni ($3d^84s^2$) кристалографічної позиції 4a атомів Ti генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи, оскільки атом Ni володіє більшим числом d -електронів, ніж атом Ti. Розрахунки розподілу густини електронних станів (DOS) показали, що сполука TiNiSn є напівпровідником електронного типу провідності. При цьому у забороненій зоні ε_g напівпровідника з'являються дрібні донорні стани двох сортів. Дрібні донорні стани (донорна зона ε_D^1) розташовані біля дна зони провідності ε_C і переक्रиваються з її краєм, утворюючи «хвіст» густини станів. Більш глибокі донорні стани (донорна зона ε_D^2) іонізуються за температур $T \geq 250$ К.

Розрахунки також показали, що ширина забороненої зони ε_g n - TiNiSn є чутливою до концентрації атомів Ni у позиції 4a атомів Ti. Для неупорядкованого варіанту структури $(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{NiSn}$ значення $\varepsilon_g(x)$ зменшуються від $\varepsilon_g(x=0) \approx 320$ меВ до $\varepsilon_g(x=0,01) \approx 120$ меВ. Кінетичні, енергетичні та магнітні дослідження фази n - TiNiSn узгоджуються з результатами моделювання електронної структури [5]. Отже, природа «априорного легування» фази пів-Гейслера TiNiSn донорами пов'язана із дефектами її кристалічної структури як результат часткового, до 0,5 ат. %, заміщення у позиції 4a атомів Ti на атоми Ni.

У даному контексті цікавими видаються дослідження, коли до структури фази пів-Гейслера TiNiSn буде уведено атоми Al шляхом заміщення у позиції 4a атомів Ti. А *priori* ми очікували на генерування у $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ лише дефектів акцепторної природи та появи у забороненій зоні ε_g , поряд з існуючими донорними станами (зонами ε_D^1 та ε_D^2), акцепторних станів (зони ε_A^1). За незначних концентрацій атомів Al це зумовить ріст ступеня компенсації напівпровідника, ріст питомого опору $\rho(x,T)$, а за більших концентрацій – зміну знака коефіцієнта термо-ерс ерс $\alpha(x,T)$ з від'ємного на додатний, при цьому дірки стануть основними носіями струму.

Наведені нижче результати дослідження структурних, кінетичних та енергетичних властивостей напівпровідникового твердого розчину $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ дозволять встановити фактори, які мають визначальний вплив на кристалічну та електронну структури. Останнє дозволить моделювати та отримувати термоелектричні матеріали з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [2, 4].

I. Методики дослідження

Синтез зразків твердого розчину $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ ($x=0-0,10$) виконували методом електродугового сплавлення шихти компактних металів (точність наважки $\pm 0,001$ г) в атмосфері очищеного аргону (губчастий Ti використано як гетер). Для гомогенізуючого відпалювання синтезовані сплави

запаювали у вакуумовані кварцеві ампули та відпалювали за температури 1073 К впродовж 720 год з подальшим гартуванням у холодній воді без розбивання ампули. Рентгенівський фазовий аналіз відпалених сплавів проводили за дифрактограмами, отриманими на порошковому дифрактометрі ДРОН-4,0 (FeK $_{\alpha}$ -проміння). Кристалографічні параметри зразків $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ розраховано з використанням програми WinCSD [6].

Для підтвердження хімічного та фазового складу зразків і визначення вмісту компонентів у фазах використано метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) (скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU). Вимірювання температурних залежностей питомого електроопору $\rho(T,x)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ зразків $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$, вирізаних у формі прямокутних паралелепіпедів розміром $\sim 1,0 \times 1,0 \times 5$ мм³, проводили двозондовим методом в температурному інтервалі 80–400 К. Вимірювання значень коефіцієнта термо-ерс здійснювали потенціометричним методом відносно міді. Вимірювання спаду напруги на зразках проводили за різних напрямів електричного струму для зменшення впливу «паразитних» ефектів у місцях контактів, а також впливу можливого p - n переходу [2].

II. Дослідження структурних властивостей $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$

Рентгенівський фазовий аналіз отриманих зразків $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ засвідчив відсутність слідів домішкових фаз за вмісту концентрацій Al $x=0-0,04$, окрім основної фази, яка індексується у структурному типі MgAgAs [1] (рис. 1a). За більших концентрацій атомів Al, $x > 0,04$, на дифрактограмах з'являються додаткові відбиття, які були ідентифіковані як включення фази AlNi (СТ CsCl), а зразок $\text{Ti}_{0,94}\text{Al}_{0,06}\text{NiSn}$ містить, окрім фази AlNi, домішкові відбиття Sn (рис. 1a). За результатами рентгеноспектрального аналізу концентрація атомів на поверхні зразків $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$, $x=0-0,04$, відповідає вихідним складам шихти (рис. 2a). Як показано на рис. 2, б, в, згідно результатів ЕДРС аналізу зразки $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ за концентрацій $x > 0,04$ також містять включення фази AlNi ($\text{Ti}_{0,95}\text{Al}_{0,05}\text{NiSn}$), або двох домішкових фаз AlNi і Sn ($\text{Ti}_{0,94}\text{Al}_{0,06}\text{NiSn}$). Окрім того, рентгеноспектральний аналіз показав незмінність концентрації атомів Ni у зразках $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ за вмісту Al $x > 0,04$. Виходячи з результатів рентгенівського фазового і рентгеноспектрального аналізів, подальші дослідження проводили на зразках $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ при складах $x=0-0,04$.

Рентгеноструктурні дослідження зразків твердого розчину $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$, $x=0-0,04$, у силу незначних концентрацій домішкових атомів Al не дозволили виявити упорядкування кристалічної структури фази пів-Гейслера, що було характерним при введенні у структуру, наприклад, атомів Dy, Y, Sc, V, Co, Cu, Ga, In [2]. З іншого боку, структурні дослідження зразків $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$, $x=0-0,04$, встановили складний характер поведінки періоду елементарної комірки $a(x)$

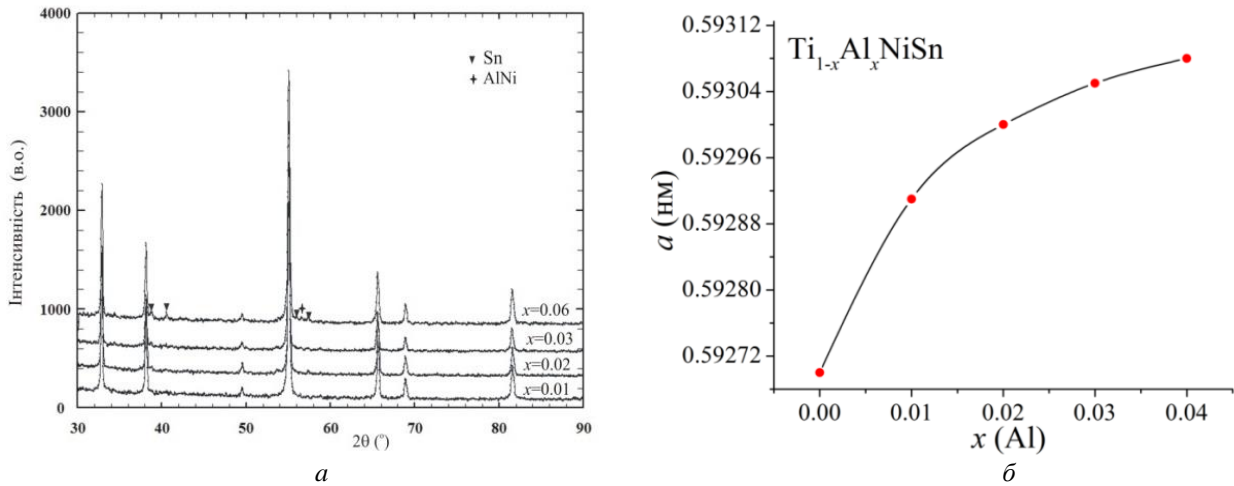


Рис. 1. Дифрактограми зразків (а) та зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ (б) $Ti_{1-x}Al_xNiSn$.

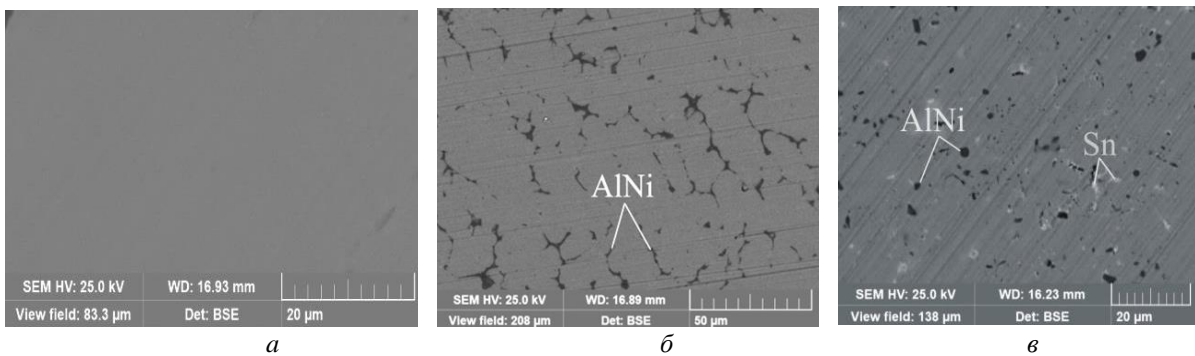


Рис. 2. Фотографії мікрошліфів зразків $Ti_{0.98}Al_{0.02}NiSn$ (а), $Ti_{0.95}Al_{0.05}NiSn$ (б) та $Ti_{0.94}Al_{0.06}NiSn$ (в).

з ростом концентрації атомів Al (рис. 1б). Оскільки атомний радіус Al ($r_{Al} = 0,143$ нм) є близьким до такого у Ti ($r_{Ti} = 0,146$ нм), ми очікували на незначне зменшення значень періоду комірки $a(x)$ $Ti_{1-x}Al_xNiSn$ при заміщенні у позиції $4a$ атомів Ti на Al. Однак результат виявився діаметрально протилежним від очікуваного: за концентрацій $x = 0-0,04$ значення $a(x)$ $Ti_{1-x}Al_xNiSn$ зростають. Така поведінка $a(x)$ $Ti_{1-x}Al_xNiSn$ дозволяє припустити, що атоми Al, уведені у матрицю пів-Гейслерової фази $TiNiSn$, можуть одночасно у різних співвідношеннях частково займати як різні кристалографічні позиції, так і тетраедричні пустоти структури, які складають ~24% об'єму елементарної комірки [2]. Враховуючи той факт, що атомний радіус Ni ($r_{Ni} = 0,124$ нм) є найменшим серед складових компонентів твердого розчину $Ti_{1-x}Al_xNiSn$ ($r_{Sn} = 0,162$ нм), ріст періоду елементарної комірки $a(x)$ на ділянці концентрацій $x = 0-0,04$ може бути пов'язаний із зайняттям атомами Al кристалографічної позиції $4c$ атомів Ni, а також тетраедричних пустот структури.

У випадку заміщення атомів Ni ($3d^84s^2$) на атоми Al ($3d^23p^1$) у $Ti_{1-x}Al_xNiSn$ генеруються структурні дефекти акцепторної природи, оскільки атом Al містить менше d -електронів. Одночасно у забороненій зоні ε_g напівпровідника $Ti_{1-x}Al_xNiSn$ поряд із акцепторною зоною ε_A^1 , що могла виникнути при заміщенні атомів Ti ($3d^24s^2$) на атоми Al, з'явиться акцепторна зона ε_A^2 . У випадку зайняття атомами Al тетраедричних пустот структури генеруються дефекти донорної природи, а в забороненій зоні ε_g

виникне ще одна донорна зона. Як підсумок, напівпровідник $Ti_{1-x}Al_xNiSn$, $x = 0-0,04$, буде сильно легованим та компенсованим, одночасно містити донорні та акцепторні стани, а їхнє співвідношення визначатиме тип основних носіїв струму [7].

Враховуючи незначні концентрації Al в $Ti_{1-x}Al_xNiSn$ та точність рентгеноструктурних досліджень ми не змогли ідентифікувати причини структурних трансформацій твердого розчину. Наведені міркування стосовно змін у структурі на основі поведінки періоду елементарної комірки $a(x)$ носять оціночний характер. Результати дослідження кінетичних та енергетичних властивостей $Ti_{1-x}Al_xNiSn$, $x = 0-0,04$, повинні уточнити висновки щодо можливих змін у структурі напівпровідника. На цій основі буде можливо у майбутньому моделювати кристалічну та електронну структури, максимально наближені до реального стану речовини, що буде основою для оптимізації кінетичних властивостей термоелектричного матеріалу шляхом вибору умов легування [4].

III. Дослідження кінетичних та енергетичних властивостей $Ti_{1-x}Al_xNiSn$

На рис. 3 наведено температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T, x))$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ напівпровідникового твердого розчину $Ti_{1-x}Al_xNiSn$, $x = 0-0,04$. За усіх концентрацій

$Ti_{1-x}Al_xNiSn$ на температурних залежностях $\ln(\rho(1/T,x))$ та $\alpha(1/T,x)$ присутні високотемпературні активаційні ділянки (рис. 3), вказуючи на розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g . Оскільки за усіх температур знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ є від'ємним, то основними носіями електричного струму $Ti_{1-x}Al_xNiSn$ є електрони, а рівень Фермі ε_F знаходиться ближче до зони провідності ε_C . Отже, усі зразки $Ti_{1-x}Al_xNiSn$ є легованими та компенсованими напівпровідниками електронного типу провідності [7]. Отриманий результат не відповідає попереднім очікуванням щодо типу провідності, однак узгоджується з висновками структурних досліджень.

Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T,x))$ $n-Ti_{1-x}Al_xNiSn$ (рис. 3) можна описати відомим виразом (1) [7]:

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1^p}{k_B T}\right) + \rho_3^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_3^p}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму $\varepsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі ε_F у зону провідності ε_C , а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність $\varepsilon_3^p(x)$ з енергіями, близькими до рівня Фермі ε_F . Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ $n-Ti_{1-x}Al_xNiSn$ (рис. 3) описує формула (2) [8]:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left(\frac{\varepsilon_i^p}{k_B T} - \gamma + 1 \right), \quad (2)$$

де γ – параметр, що залежить від природи механізму розсіювання. На основі формули (2) з високо- та низькотемпературних активаційних ділянок залежності $\alpha(1/T,x)$ розраховано значення енергій активації $\varepsilon_1^p(x)$ та $\varepsilon_3^p(x)$. Автори [9] показали, що у

сильно легованих та компенсованих напівпровідниках значення енергій активації $\varepsilon_1^p(x)$ та $\varepsilon_3^p(x)$ пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації. Амплітуда модуляції зони вказує на ступінь компенсації напівпровідника.

Відсутність у зразках $n-Ti_{1-x}Al_xNiSn$, як і у базовому напівпровіднику $n-TiNiSn$, механізму стрибкової ε_3^p -провідності за низьких температур та наявність активації електронів $\varepsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі ε_F у зону провідності ε_C за високих температур вказує на присутність у забороненій зоні ε_g донорів двох сортів. Одні донорні стани зливаються з дном зони провідності ε_C , утворюючи хвіст, тому значення питомого електроопору ρ за низьких температур збільшуються з ростом температури (рис. 3). У легованих та компенсованих напівпровідниках металізація низькотемпературної провідності відбувається за умови, коли енергетична щілина між положенням енергії Фермі ε_F та рівнем протікання зон неперервних енергій є меншою за $k_B T$ [7]. За вищих температур відбувається активація носіїв струму з інших донорних станів, глибоко розташованих у забороненій зоні ε_g , які проявляються активаційними ділянками на температурних залежностях питомого електроопору $\ln(\rho(1/T,x))$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ $n-Ti_{1-x}Al_xNiSn$.

Використовуючи формули (1) та (2) розраховано глибину залягання рівня Фермі ε_F та оцінено зміну ступеню компенсації напівпровідника шляхом розрахунку значень амплітуди великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій $\varepsilon_1^p(x)$ (рис. 4). У напівпровіднику $n-TiNiSn$ за високих температур глибина залягання рівня Фермі ε_F відносно рівня протікання зони провідності ε_C становить $\varepsilon_1^p=16,9$ меВ, а амплітуда великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій $\varepsilon_1^p=26,3$ меВ.

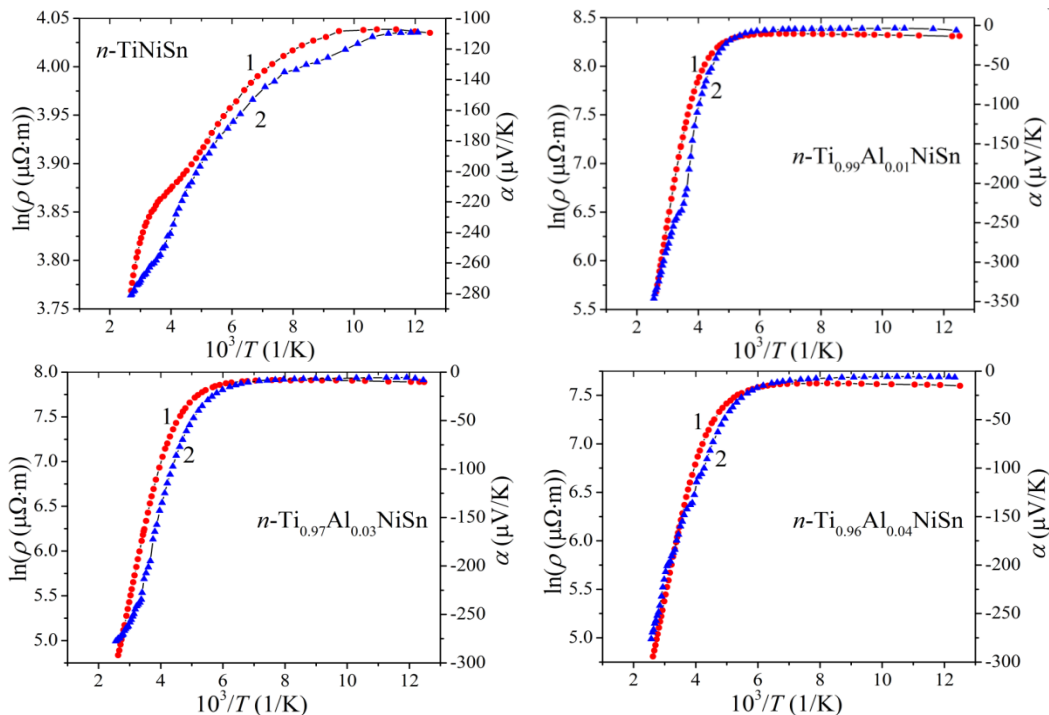


Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T,x))$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ (2) зразків $n-Ti_{1-x}Al_xNiSn$.

Розраховані нами величини енергій активації для n -TiNiSn співпадають з отриманими раніше [5].

Легування n -TiNiSn найменшою в експерименті концентрацією атомів Al супроводжується стрімким (на порядок) відходом рівня Фермі ε_F від зони провідності ε_C та розташуванням у забороненій зоні ε_g на відстані $\varepsilon_1^p(x=0,01) = 167,7$ меВ (рис. 4). Так змінити положення рівня Фермі ε_F може лише легування напівпровідника електронного типу провідності акцепторними домішками. Як було показано вище, атоми Al будуть виступати у n -Ti $_{1-x}$ Al $_x$ NiSn як акцепторна домішка та генерувати у забороненій зоні ε_g акцепторні стани у двох випадках:

а) у випадку заміщення у кристалографічній позиції 4c атомів Ni ($3d^84s^2$) на атоми Al ($3d^23p^1$);

б) у випадку заміщенні у кристалографічній позиції 4a атомів Ti ($3d^24s^2$) на атоми Al.

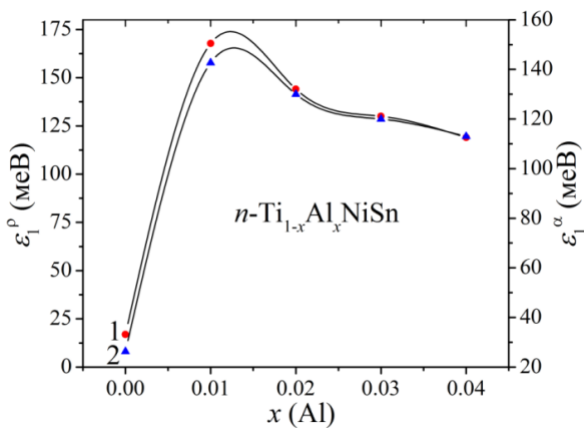


Рис. 4. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^p(x)$ (1) і $\varepsilon_1^a(x)$ (2) n -Ti $_{1-x}$ Al $_x$ NiSn.

Однак лише у випадку заміщення у позиції 4c атомів Ni на атоми Al відбуватиметься збільшення періоду елементарної комірки $a(x)$ n -Ti $_{1-x}$ Al $_x$ NiSn, на що вказують результати структурних досліджень (рис. 1б). Нагадаємо, що за умови заміщення атомів Ti на атоми Al період комірки $a(x)$ буде незначно зменшуватися. А тому можемо припустити, що за концентрацій $x = 0-0,01$ у n -Ti $_{1-x}$ Al $_x$ NiSn швидкість генерування акцепторних станів переважає швидкість генерування донорних станів.

З іншого боку, від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ n -Ti $_{0,99}$ Al $_{0,01}$ NiSn свідчать, що концентрація генерованих акцепторних станів є недостатньою, щоб змінити тип основних носіїв струму. При цьому рівень Фермі ε_F у n -Ti $_{0,99}$ Al $_{0,01}$ NiSn не перетнув середини забороненої зони ε_g і розташований ближче до зони провідності ε_C , ніж до валентної зони ε_V . Якщо припустити, що усі введені у структуру пів-Гейслерової фази атоми Al ($x = 0,01$) витіснять атоми Ni з кристалографічної позиції 4c, то концентрація генерованих дефектів акцепторної природи була би у ~ 2 рази вищою, ніж концентрація дефектів донорної природи ($y = 0,005$) у базовому напівпровіднику n -TiNiSn при «априорному легуванні» [5]. Тоді основними носіями були би дірки. Оскільки основними носіями струму у n -Ti $_{0,99}$ Al $_{0,01}$ NiSn залишаються електрони, то в

напівпровіднику існує ще один, окрім «априорного легування», поки не ідентифікований механізм генерування донорних станів.

З рис. 4 видно, що на ділянці концентрацій $x = 0-0,01$ енергія активації електронів $\varepsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі ε_F на рівень протікання зони провідності ε_C збільшується практично лінійно. Це дозволяє визначити швидкість руху рівня Фермі ε_F від зони провідності ε_C у глибину забороненої зони ε_g , яка складає $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 16,9$ меВ/%Al.

Іншим важливим доказом генерування у n -Ti $_{0,99}$ Al $_{0,01}$ NiSn акцепторних станів є ріст у ~ 5 разів ступеню компенсації напівпровідника, на що вказує стрімке збільшення значень амплітуди великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій $\varepsilon_1^a(x = 0,01) = 142,7$ меВ (у n -TiNiSn $\varepsilon_1^a = 26,3$ меВ) (рис. 4).

За ще більшої концентрації атомів Al ($x = 0,02$) рівень Фермі ε_F починає реверсний рух у напрямку зони провідності ε_C і в напівпровіднику n -Ti $_{0,98}$ Al $_{0,02}$ NiSn розташовується на відстані $\varepsilon_1^p(x=0,02) = 144,1$ меВ від краю зони провідності (рис. 4). Тобто, у n -Ti $_{0,98}$ Al $_{0,02}$ NiSn швидкість генерування донорних станів тепер переважає швидкість генерування акцепторних станів. Оскільки концентрація донорних станів при «априорному легуванні» n -TiNiSn є величиною незмінною, то реверсний рух рівня Фермі ε_F до зони провідності ε_C у n -Ti $_{0,98}$ Al $_{0,02}$ NiSn може спричинити лише поява донорних станів невідомого походження. Така тенденція зміни співвідношення генерованих донорів та акцепторів зберігається і за більших концентрацій атомів Al, а рівень Фермі ε_F і далі дрейфує у напрямі зони провідності ε_C : $\varepsilon_1^p(x = 0,03) = 130,1$ меВ та $\varepsilon_1^p(x = 0,04) = 119,2$ меВ (рис. 4).

Збільшення швидкості генерування донорів над акцепторами у напівпровіднику електронного типу провідності n -Ti $_{1-x}$ Al $_x$ NiSn природно веде до зменшення ступеню компенсації. Про це свідчать результати розрахунку значень амплітуди великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій від $\varepsilon_1^a(x = 0,02) = 130,2$ меВ до $\varepsilon_1^a(x = 0,03) = 120,1$ меВ та $\varepsilon_1^a(x = 0,04) = 113,3$ меВ (рис. 4).

То якою є природа цих структурних дефектів донорної природи, які породжують у забороненій зоні ε_g n -Ti $_{1-x}$ Al $_x$ NiSn нові донорні стани?

Аналіз поведінки концентраційних залежностей питомого електроопору $\rho(x, T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ n -Ti $_{1-x}$ Al $_x$ NiSn за різних температур (рис. 5) доповнює отримані вище результати та зроблені висновки, що дозволяє ідентифікувати природу цих донорних станів.

Ріст питомого електроопору $\rho(x, T)$ n -Ti $_{1-x}$ Al $_x$ NiSn на ділянці концентрацій $x = 0-0,01$ у напівпровіднику n -типу провідності можливий лише за умови зменшення концентрації вільних електронів. Такою причиною є генерування у напівпровіднику акцепторів, які захоплюють електрони, що збільшує ступінь компенсації напівпровідника (рис. 4). Адже чим вищою є амплітуда модуляції зон неперервних енергій $\varepsilon_1^a(x)$, тим вищою є ступінь компенсації напівпровідника [7].

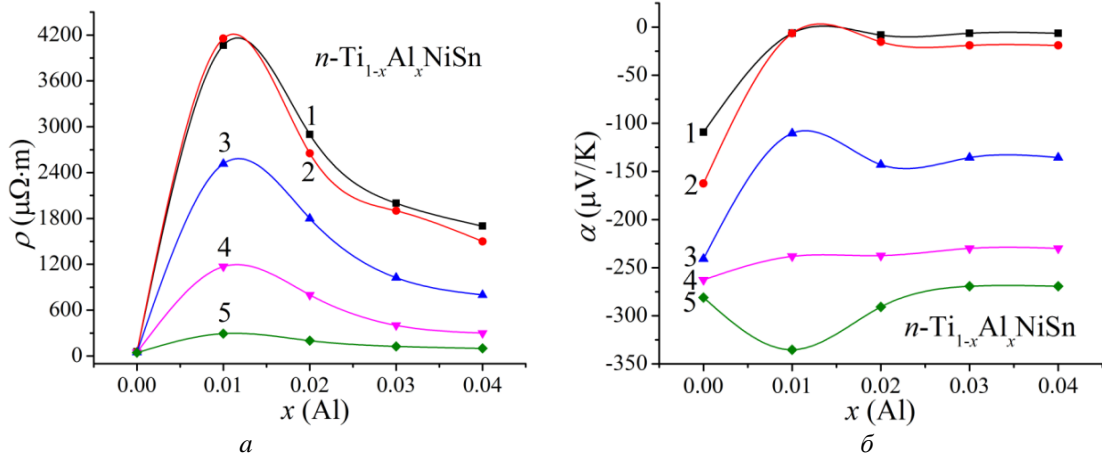


Рис. 5. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x, T)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (б) $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ за різних температур: 1 – $T=80$ К; 2 – $T=160$; 3 – $T=250$ К; 4 – $T=300$ К; 5 – $T=380$ К.

Результати кінетичних та енергетичних властивостей $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$, $x=0\text{--}0,01$, не лише узгоджуються з висновки структурних досліджень, але і уточнюють їх. Зокрема, при аналізі особливостей структурних змін $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ було показано, що ріст періоду елементарної комірки $a(x)$ на ділянці концентрацій $x=0\text{--}0,01$ може спричинити лише часткове зайняття атомами Al позиції 4c атомів Ni. У напівпровіднику при цьому генеруються акцептори, а їхня концентрація у ~ 2 рази мала би перевищувати концентрацію донорів у $n\text{-TiNiSn}$. Однак знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ $n\text{-Ti}_{0,99}\text{Al}_{0,01}\text{NiSn}$ залишається від’ємним.

За концентрації $x=0,01$ К на залежності питомого електроопору $\rho(x, T)$ $n\text{-Ti}_{0,99}\text{Al}_{0,01}\text{NiSn}$ з’являється екстремум. Поява екстремуму на залежності $\rho(x, T)$ є результатом зміни співвідношення наявних у напівпровіднику іонізованих акцепторів та донорів.

Надзвичайно цікавим є характер зміни значень питомого електроопору $\rho(x, T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ за різних температур. З рис. 5 видно, що за всіх досліджених концентрацій ($x=0\text{--}0,04$) залежності питомого електроопору $\rho(x, T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ за температур $T=80$ К та $T=160$ К практично накладаються одна на одну. Це свідчить, що за температур $T=80\text{--}160$ К співвідношення концентрацій іонізованих акцепторних та донорних станів у $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ є незмінним, але концентрація донорів є більшою. І лише з ростом температури, $T \geq 250$ К, амплітуда екстремуму на залежності $\rho(x, T)$ стрімко зменшується, сумарна провідність напівпровідників зростає, вказуючи на збільшення концентрації зростає, вільних електронів.

То якою є їхня природа?

Парадоксально, на перший погляд, але з ростом концентрації атомів Al (ніби акцепторної домішки) зростає концентрація вільних електронів, на що вказує від’ємний знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$. Той факт, що суттєве зменшення значень $\rho(x, T)$ та $\alpha(x, T)$ відбувається за температур $T \geq 250$ К, говорить про іонізацію групи донорних станів (зони ϵ_D^2), що розташовані набагато глибше. Ці донорні стани (зона ϵ_D^2) існували в $n\text{-TiNiSn}$ як

результат «апріорного легування» напівпровідника [4]. Іонізація цих станів є джерелом вільних електронів, що збільшує електропровідність напівпровідника. А додатковим механізмом збільшення концентрації донорних станів у $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ може бути лише зайняття атомами Al тетраедричних пустот структури, які генерують структурні дефекти донорної природи [2].

Висновки

За результатами комплексного дослідження структурних, кінетичних та енергетичних властивостей напівпровідникового твердого розчину $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$, отриманого уведенням до структури пів-Гейслерової фази TiNiSn атомів Al шляхом заміщення у позиції 4a атомів Ti, виявлено складний характер структурних змін. Показано, що на ділянці концентрацій $x=0\text{--}0,01$ атоми Al, в основному, заміщають у позиції 4c атоми Ni, генеруючи акцепторні стани. Встановлено, що за температур $T=80\text{--}160$ К співвідношення концентрацій іонізованих акцепторних та донорних станів у $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$, $x=0\text{--}0,04$, є незмінним, однак концентрація донорів є більшою. За вищих температур, $T \geq 250$ К, відбувається іонізація глибоких донорних станів, які існували в $n\text{-TiNiSn}$ як результат «апріорного легування» напівпровідника [4]. Виявлено додатковий механізм генерування донорних станів у $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ при частковому зайнятті атомами Al тетраедричних пустот структури. Співвідношення концентрацій генерованих донорно-акцепторних станів визначає положення рівня Фермі ϵ_F та механізми провідності $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$. Досліджений твердий розчин $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

Робота виконана в рамках гранту МОН України № 0124U000989 та за часткової підтримки Simons Foundation (Award Number: 1290588).

Стадник Ю. – к.х.н., пров.н.сп. кафедри неорганічної хімії ЛНУ ім. І. Франка;
Ромака В.А. – д.т.н., професор НУ «Львівська політехніка»;
Ромака Л. – к.х.н., пров.н.сп. кафедри неорганічної

хімії ЛНУ ім. І. Франка;
Горинь А. – к.х.н., старший наук. сп. кафедри неорганічної хімії ЛНУ ім. І. Франка;
Пашкевич В. – к.т.н., доцент НУ «Львівська політехніка».

- [1] Casper A., Graf T., Chadov S., Balke B., Felser C., *Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications*, *Semicond. Sci. Technol.* 27, 063001 (2012); <https://doi.org/10.1088/0268-1242/27/6/063001>.
- [2] Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Krayovskyy V.Ya., Romaka L.P., Guk O.P., Romaka V.V., Mykyuchuk M.M., Horyn A.M., *The latest heat-sensitive materials and temperature transducers*, Lviv Polytechnic Publishing House, Lviv (2020); <https://opac.lpnu.ua/bib/1131184>. [in Ukrainian].
- [3] Anatyshchuk L.I., *Thermoelements and thermoelectric devices*. Reference book, Naukova dumka, Kyiv (1979). [in Russian].
- [4] Romaka V.A., Fruchart D., Stadnyk Yu.V., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Shelyapina M.G., Romaka L.P., Chekurin V.F., *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>.
- [5] 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* 45(7), 850 (2011); <https://doi.org/10.1134/S1063782611070190>.
- [6] Akselrud L., Grin Yu., *WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4)*, *J. Appl. Cryst.* 47, 803 (2014); <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>.
- [7] Shklovskii B.I. and Efros A.L., *Electronic properties of doped semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1984). <https://doi.org/10.1007/978-3-662-02403-4>.
- [8] Mott N.F. and Davis E.A., *Electron processes in non-crystalline materials*, Clarendon Press, Oxford (1979); <https://doi.org/10.1002/crat.19720070420>.
- [9] Romaka V.A., Hlil E.K., Skolozdra Ya.V., Rogl P., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Goryn A.M., *Features of the Mechanisms of Generation and "Healing" of Structural Defects in the Heavily Doped Intermetallic Semiconductor n-ZrNiSn*, *Semiconductors* 43, 1115 (2009); <https://doi.org/10.1134/S1063782609090024>.

Yu. Stadnyk¹, V.A. Romaka², L. Romaka¹, A. Horyn¹, V. Pashkevych²

Experimental studies of a new thermoelectric material based on semiconductor solid solution $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$

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

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

The structural, electrokinetic, and energetic properties of the $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ semiconductor solid solution, obtained by introducing Al atoms into the structure of the TiNiSn half-Heusler phase by substituting Ti atoms in the crystallographic position $4a$, were studied. It is shown that in the range of concentrations $x = 0-0.01$, Al atoms mainly replace Ni atoms in the $4c$ position, generating acceptor states. It was established that at temperatures $T = 80-160$ K, the ratio of concentrations of ionized acceptor and donor states in $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$, $x = 0-0.04$, is unchanged, but the concentration of donors is greater. At higher temperatures, $T \geq 250$ K, deep donor states that existed in $n\text{-TiNiSn}$ as a result of "a priori doping" of the semiconductor are ionized. An additional mechanism for the generation of donor states in $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$ when the tetrahedral voids of the structure are partially occupied by Al atoms was revealed. The concentration ratio of the generated donor-acceptor states determines the position of the Fermi level ϵ_F and the conductivity mechanisms of $n\text{-Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{NiSn}$. The studied semiconductor solid solution is a promising thermoelectric material.

Keywords: Semiconductor, Electric conductivity, thermopower coefficient, Fermi level.