

УДК 537.32; 538.93

Ромака В.А., док. тех. наук, професор¹**Стадник Ю.В.,** канд. хім. наук²**Ромака Л.П.,** канд. хім. наук²**Горинь А.М.,** канд. хім. наук²**Романів І.М.,** канд. хім. наук²,**Пашкевич В.З.,** канд. техн. наук¹**Гопернюк А.Я.,** канд. техн. наук¹¹Національний університет “Львівська політехніка”

вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна,

e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua;

²Львівський національний університет ім. І. Франка

вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна;

e-mail: lyubov.romaka@lnu.edu.ua

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ТА КІНЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $TiCo_{1-x}Mn_xSb$

Досліджено кристалічну та електронну структури, температурні і концентраційні залежності питомого електроопору та коефіцієнта термо-ерс термоелектричного матеріалу $TiCo_{1-x}Mn_xSb$, $x = 0.01-0.10$, у діапазоні температур $T = 80-400$ К. Показано, що легування базового напівпровідника $TiCoSb$ атомами Mn супроводжується одночасним генеруванням структурних дефектів акцепторної та донорної природи та появою в забороненій зоні акцепторної ϵ_A (заміщення атомів Co на Mn) і донорних зон ϵ_D^1 та ϵ_D^2 різної природи. Співвідношення генерованих у $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ концентрацій іонізованих акцепторів і донорів визначає положення рівня Фермі ϵ_F та механізми електропровідності термоелектричного матеріалу. Бібл. 14, рис. 7.

Ключові слова: електронна структура, електроопір, коефіцієнт термоЕРС.

Вступ

Одним із способів отримання напівпровідникових термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну є легування базового напівпровідника домішковими атомами, які генерують у кристалі структурні дефекти донорної і/або акцепторної природи. Це дозволяє цілеспрямовано змінювати значення питомої електропровідності σ , коефіцієнтів термо-ерс α і теплопровідності κ та отримувати максимальні значення термоелектричної добротності Z ($Z = \alpha^2\sigma/\kappa$) [1].

Нижче наведено результати досліджень нового напівпровідникового термоелектричного матеріалу $TiCo_{1-x}Mn_xSb$, $x = 0.01-0.10$, отриманого легуванням базового напівпровідника $TiCoSb$

(стр. тип $MgAgAs$, пр. група $Fm\bar{4}3m$ [2]) атомами Mn ($3d^54s^2$) шляхом заміщення Co ($3d^74s^2$). Ми очікували, що заміщення атомів Co на Mn генеруватиме у напівпровіднику $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ структурні дефекти акцепторної природи (атом Mn має менше $3d$ -електронів, ніж Co), що дозволить керувати положенням рівня Фермі ϵ_F та змінювати значення його кінетичних характеристик.

Автори [3] показали, що структура базового напівпровідника $TiCoSb$ є дефектною. Так, у кристалографічній позиції $4a$ атомів Ti присутні вакансії (Va) ($\sim 1\%$), а в тетраедричних пустотах структури, які займають $\sim 24\%$ об'єму елементарної комірки [2], розташовуються додаткові атоми Co^* (до $\sim 1\%$). Тепер формула напівпровідника $TiCoSb$ трансформується у $(Ti_{0.99}Va_{0.01})Co(Co^*_{0.01})Sb$. Вакансії у позиції $4a$ атомів Ti генерують структурні дефекти акцепторної природи, а в забороненій зоні ϵ_g з'являється відповідна акцепторна зона ϵ_A . Додаткові атоми Co^* у тетраедричних пустотах структури напівпровідника генерують дефекти донорної природи, а в забороненій зоні ϵ_g з'являється донорна зона ϵ_D .

Описане вище пояснює природу механізму одночасного «апріорного легування» базового напівпровідника $TiCoSb$ донорними та акцепторними домішками, що робить його сильнолегованим та сильнокомпенсованим [4]. Враховуючи, що рівень Фермі ϵ_F у $TiCoSb$ лежить у забороненій зоні між станами іонізованих донорів та акцепторів, то зміни у співвідношенні між ними, породжені, наприклад, режимами термічного відпалу зразків та їхнього охолодження, чистотою вихідних компонентів тощо, зумовляють зміну положення рівня Фермі ϵ_F як відносно домішкових зон, так і зон неперервних енергій. Саме з цієї причини за температур $T < 90$ К $TiCoSb$ є напівпровідником діркового типу провідності, на що вказують додатні значення коефіцієнта термоЕРС α , а за вищих температур основними носіями струму є електрони. Така залежність типу основних носіїв струму від температури свідчить також про різну глибину залягання енергетичних рівнів: акцепторні стани є більш дрібними і іонізуються за менших температур, ніж донорні.

Напівпровідникові термоелектричні матеріали на основі $TiCoSb$ досліджено у роботах [3-9]. Так, у напівпровідниках $Ti_{1-x}V_xCoSb$ та $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ одночасно генеруються структурні дефекти акцепторної природи у вигляді вакансій у позиціях атомів Ti та Co , а зайняття атомами V чи Mo позиції $4a$ атомів Ti генерує дефекти донорної природи. Механізм одночасної появи акцепторів та донорів забезпечує напівпровідникові властивості $Ti_{1-x}V_xCoSb$ та $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$. Легування $TiCoSb$ атомами Sc ($3d^14s^2$), уведеними шляхом заміщення атомів Ti ($3d^24s^2$), генерує у $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ структурні дефекти акцепторної природи (атом Sc володіє меншим числом $3d$ -електронів, ніж Ti), а співвідношення дефектів донорної та акцепторної природи визначає положення рівня Фермі ϵ_F у забороненій зоні ϵ_g та механізми електропровідності.

Дослідження напівпровідникового термоелектричного матеріалу $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ виявило лінійну зміну значення періоду елементарної комірки $a(x)$, що свідчить про заміщення атомів Co на Ni . При цьому у кристалі генеруються донори, оскільки атом Co ($3d^74s^2$) володіє меншим числом $3d$ -електронів, ніж атом Ni ($3d^84s^2$). У термоелектричному матеріалі $TiCo_{1-x}Cu_xSb$ встановлена різна реакція структурних параметрів залежно від концентрації домішки.

Представлені результати дослідження кінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину $TiCo_{1-x}Mn_xSb$, $x=0.01-0.10$, 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.

Методики досліджень

Зразки $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ синтезовано шляхом сплавляння шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента не менше 99.9 мас. %) в електродуговій печі в інертній атмосфері з наступним гомогенізуючим відпалюванням впродовж 720 год за температури 1073 К. Надлишок 1–3 ваг. % Sb використано для компенсації втрат у ході електродугового плавлення. Хімічний та фазовий склад зразків контролювали за допомогою рентгенофазового (дифрактометр DRON-4.0, $FeK\alpha$ -випромінювання) та металографічного аналізів (електронний мікроскоп TESKAN VEGA 3 LMU, який оснащений рентгенівським аналізатором з енергодисперсійною спектроскопією (ЕДПС)). Структурні параметри зразків твердого розчину $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ розраховували за допомогою програми Fullprof Suite [10]. Моделювання електронної структури $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ проведено методом KKR (метод Коррінгі-Кона-Ростокера) у наближенні когерентного потенціалу CPA і локальної густини LDA [11]. 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) [12]. Зона Бріллюена розбивалася на 1000 k -точок, які використовувались для моделювання енергетичних характеристик шляхом розрахунку DOS. Ширина енергетичного вікна складала 22 еВ і вибиралася так, щоб захопити всі напів-остовні (semi-core) стани p -елементів. При розрахунках методом лінійної МТ орбіталі використовували повний потенціал FP у представленні плоских хвиль. В якості обмінно-кореляційного потенціалу використовували наближення LDA з параметризацією MJW. Точність розрахунку положення рівня Фермі $\epsilon_F \pm 4$ меВ. Вимірювали температурні і концентраційні залежності питомого опору (ρ) та коефіцієнта термоЕРС (α) відносно міді $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ у діапазонах: $T=80\text{--}400$ К, $x=0.01\text{--}0.10$.

Дослідження структурних характеристик $TiCo_{1-x}Mn_xSb$

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ встановив їхню відповідність вихідним складам шихти (рис. 1), а рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми зразків включно до складу $x=0\text{--}0.10$ індексуються у структурному типі $MgAgAs$ і не містять слідів інших фаз (рис. 2а).

Структурні дослідження твердого розчину $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ виявили складний характер входження домішкових атомів Mn у матрицю напівпровідника. Оскільки атомний радіус Mn ($r_{Mn}=0.130$ нм) є більшим за такий у Co ($r_{Co}=0.125$ нм) логічним є збільшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ на ділянці концентрацій $x=0\text{--}0.05$ (рис. 2б). Така поведінка значення періоду $a(x)$ може свідчити про реалізацію твердого розчину заміщення $TiCo_{1-x}Mn_xSb$, коли в кристалографічній позиції $4c$ атомів Co генеруються структурні дефекти акцепторної природи. При цьому у забороненій зоні ϵ_g напівпровідника має утворитися домішкова акцепторна зона ϵ_A^{Mn} .

Однак поява екстремуму на залежності $a(x)$ $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ за $x=0.05$ та наступні зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ за $x>0.05$ не вкладаються в логіку утворення твердого розчину заміщення, коли атоми Co заміщаються атомами Mn . Так, якби концентрація домішкових атомів Mn за $x=0.05$ була межею існування твердого заміщення (межею розчинності цих атомів у матриці напівпровідника), то значення періоду елементарної комірки $a(x)$ $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ не зазнавало б суттєвих змін. У той же час зменшення значень $a(x)$ $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ за $x>0.05$ однозначно вказує на існування твердого розчину заміщення, але тепер домішкові атоми Mn займають іншу кристалографічну позицію. У даному контексті згадаємо результати дослідження напівпровідника $Ti_{1-x}V_xCoSb$ [8], де автори виявили факт одночасного зайняття домішковими атомами V ($3d^34s^2$) як кристалографічної позиції $4a$ атомів Ti , що генерувало у кристалі структурні дефекти донорної природи

(атом V містить більше число $3d$ -електронів, ніж атом Ti), так і позиції $4s$ атомів Co , що генерувало дефекти акцепторної природи (у V менше $3d$ -електронів, ніж у Co).

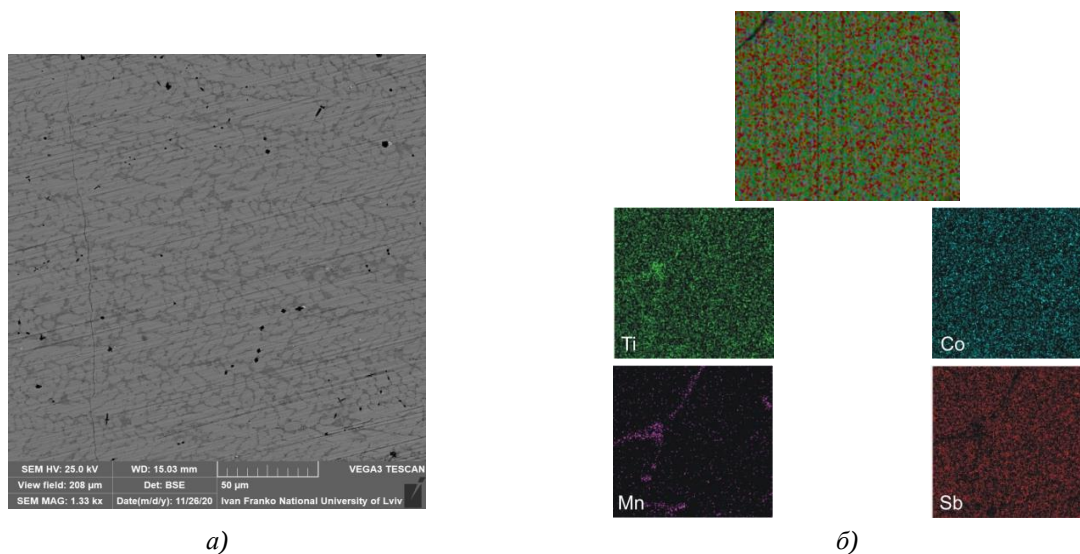


Рис. 1. Фотографія поверхні (а) та розподіл елементів (б) у зразку $\text{TiCo}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Sb}$

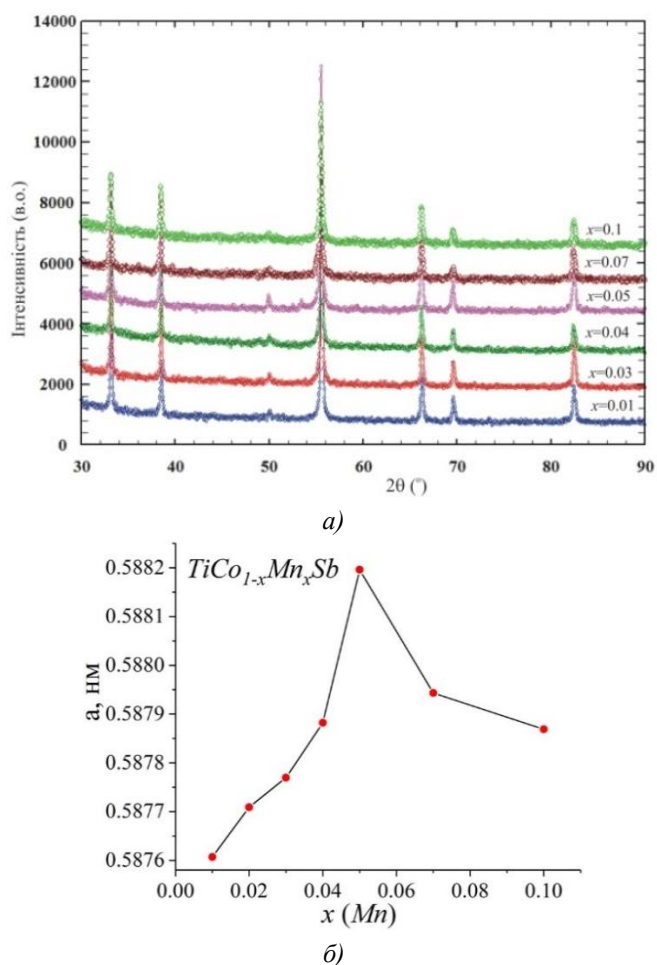


Рис. 2. Дифрактограми зразків (а) та зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ (б) $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$

Найбільш ймовірно у $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ за $x > 0.05$ є зайняття атомами Mn кристалографічної позиції $4a$ атомів Ti . Дійсно, беручи до уваги, що атомний радіус Mn є менший за такий у Ti ($r_{\text{Ti}} = 0.146$ нм), зрозумілим є зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ за $x > 0.05$ (рис. 2б). При цьому у кристалографічній позиції $4a$ генеруватимуться структурні дефекти донорної природи (атоми Mn володіють більшим числом $3d$ -електронів, ніж Ti), а в забороненій зоні ϵ_g напівпровідника $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ повинна утворитися домішкова донорна зона ϵ_D^{Mn} .

Можемо припустити, що в реальному кристалі $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ ці процеси відбуваються одночасно, однак швидкість заміщення тих чи інших атомів залежить від концентрації домішкових атомів Mn . За менших концентрацій атомів Mn ($x \leq 0.05$) вони в більшій мірі заміщають атоми Co , а за $x > 0.05$ – атоми Ti . У такому разі у $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ одночасно з різною швидкістю генеруються донори та акцептори, а напівпровідник є сильнолегованим та сильнокомпенсованим (СЛСКН) [13].

Однак, враховуючи незначну кількість домішкових атомів Mn , розчинених у матриці базового напівпровідника, а також недостатню точність рентгенівського методу дослідження структури, нам не вдалося зафіксувати будь-які інші структурні зміни.

Отже, проведені структурні дослідження напівпровідникового термоелектричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ показали складний механізм входження домішки у матрицю напівпровідника. Результати експериментальних досліджень електрокінетичних властивостей $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ покажуть відповідність зроблених висновків реальним процесам у кристалі.

Дослідження електронної структури $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ϵ_F , ширини забороненої зони ϵ_g та кінетичних характеристик напівпровідника $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ розраховано розподіл густини електронних станів (DOS) (рис. 3) для упорядкованого варіанту структури, коли у кристалографічній позиції $4a$ атоми Ti заміщуються атомами Mn .

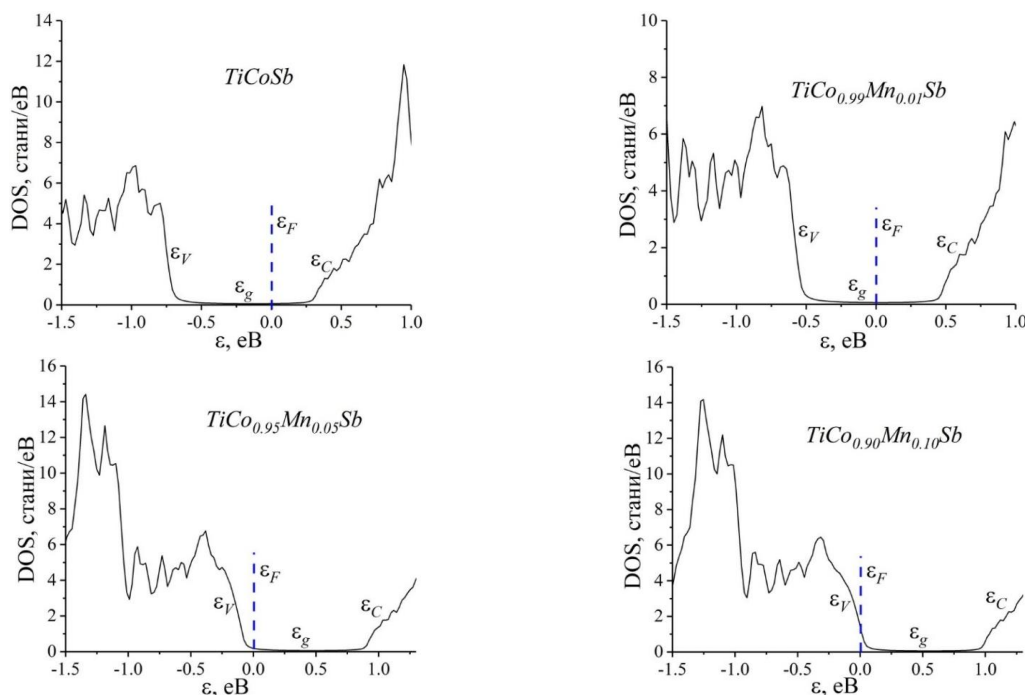
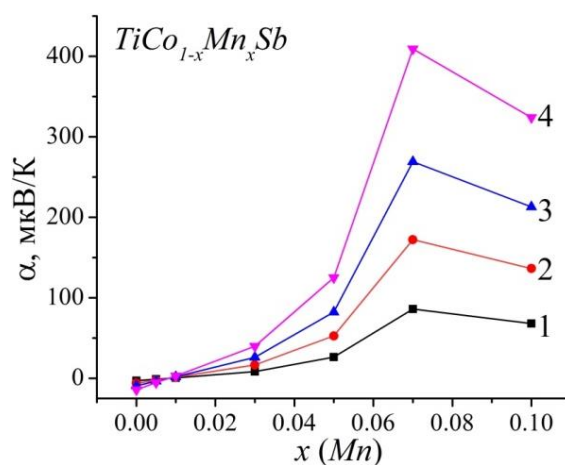


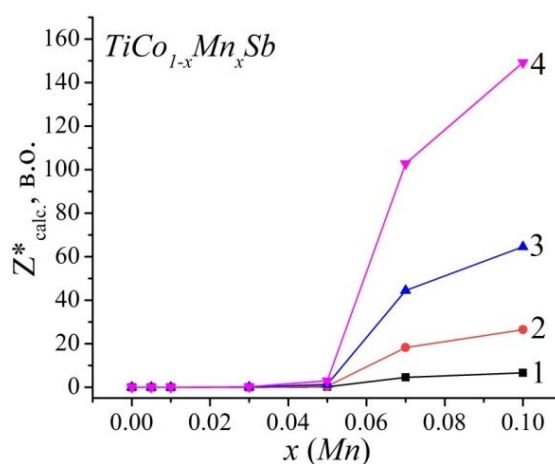
Рис. 3. Розподіл густини електронних станів DOS $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ для упорядкованого варіанту структури

З рис. 3 можемо бачити, що у базовому напівпровіднику $TiCoSb$ рівень Фермі ϵ_F лежить біля середини забороненої зони ϵ_g , але ближче до краю зони провідності ϵ_C . Оскільки заміщення атомів Co на Mn генерує структурні дефекти акцепторної природи, то вже за концентрації $TiCo_{0.99}Mn_{0.01}Sb$ Фермі ϵ_F буде дрейфувати від зони провідності ϵ_C і займе позицію у середині забороненої зони ϵ_g . За більших концентрацій акцепторної домішки збільшиться концентрація акцепторів, а рівень Фермі ϵ_F підійде, а згодом і перетне рівень протікання валентної зони ϵ_V $TiCo_{1-x}Mn_xSb$: відбудеться перехід провідності діелектрик-метал [14].

Наближення рівня Фермі ϵ_F до рівня протікання валентної зони ϵ_V приведе до зміни знаку коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T, x)$ з від'ємного на додатний, а перетин рівнів Фермі ϵ_F та протікання валентної зони ϵ_V змінить провідність напівпровідника $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ з активаційної на металічну [4, 13]: в експерименті на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ зникнуть активаційні ділянки, а значення питомого електроопору ρ будуть рости з температурою T .



а)



б)

Рис. 4. Моделювання зміни значень коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ (а) та коефіцієнта термоелектричної потужності Z^*_{calc} . (б) $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ для упорядкованого варіанту структури за температур: 1 – 80 K; 2 – 160 K; 3 – 250 K; 4 – 380 K

Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS для упорядкованого варіанту кристалічної структури термоелектричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ дозволяє моделювати поведінку кінетичних характеристик (рис. 4). На рис. 4а, як приклад, наведено результати зміни значень коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ для різних концентрацій домішки та температури. Як і передбачалося, значення $\alpha(x, T)$ є додатними за усіх концентрацій та температур, а максимальні значення $\alpha(x, T)$ досягаються за концентрації $x \approx 0.08$. За концентрацій атомів Mn , $x \approx 0.08-0.10$, значення коефіцієнта термоелектричної потужності Z^*_{calc} стрімко зростають (рис. 4б).

Дослідження електрокінетичних та енергетичних характеристик $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$

Температурні та концентраційні залежності питомого опору ρ та коефіцієнта термоЕРС α $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ наведені на рис. 5 – 7.

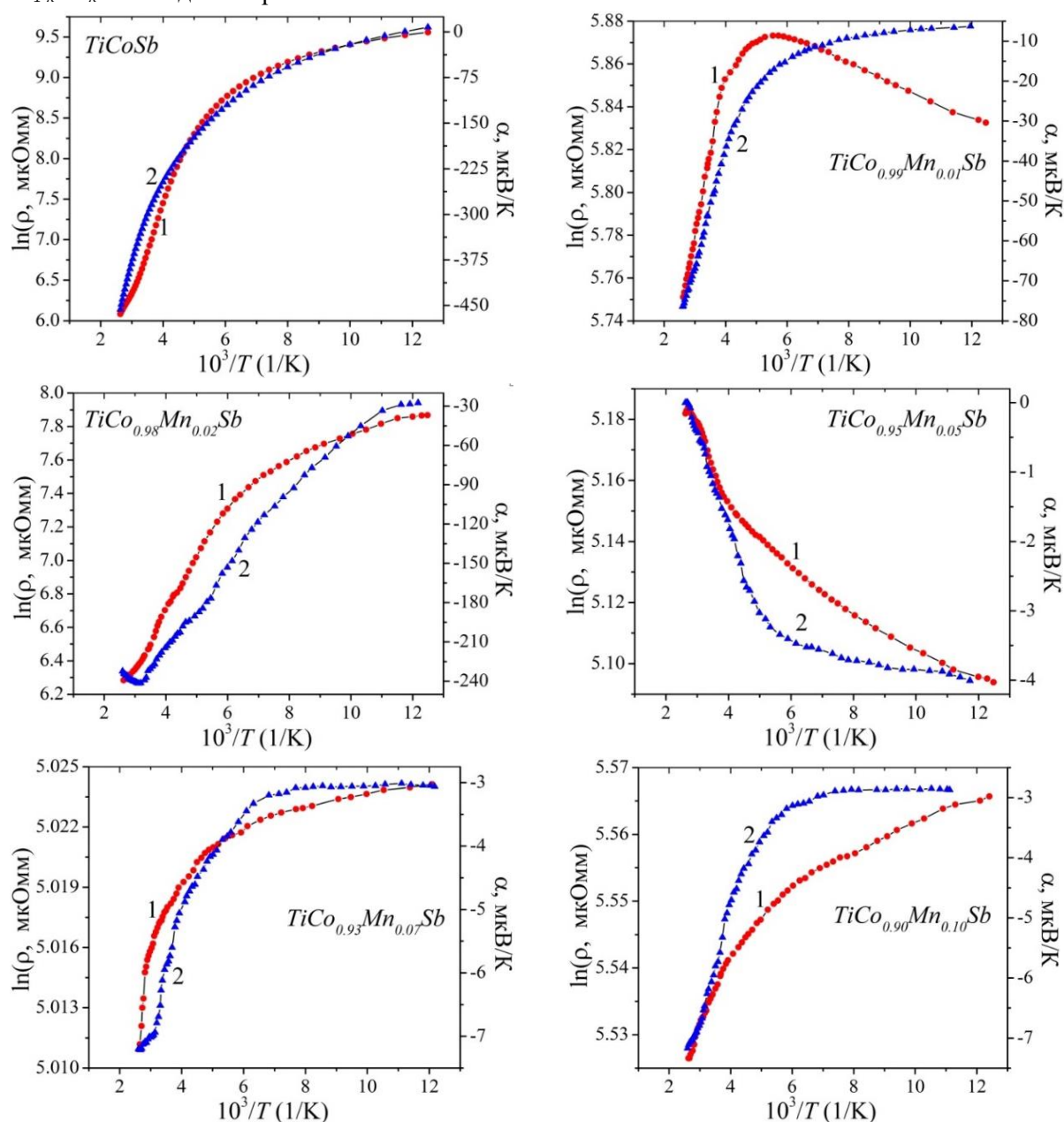


Рис. 5. Температурні залежності питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ термоелектричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$

Температурна залежність питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ $TiCoSb$ (рис. 5) є типовою для легованих та компенсованих напівпровідників і описується відомим співвідношенням [13]:

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

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму $\varepsilon_1^p = 100.6$ меВ з рівня Фермі ε_F на рівень протікання зони провідності ε_C , а інший, за низьких температур – стрибкову провідність з енергією $\varepsilon_3^p = 5.1$ меВ по домішкових донорних станах. Як випливає з рис. 5, для зразків $TiCo_{1-x}Mn_xSb$, за виключенням зразка з $x = 0.05$, залежності $\ln(\rho(1/T))$ також описуються за допомогою (1).

Зміна значень коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ (рис. 5) також є класичною для легованих та компенсованих напівпровідників і описується виразом [14]:

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

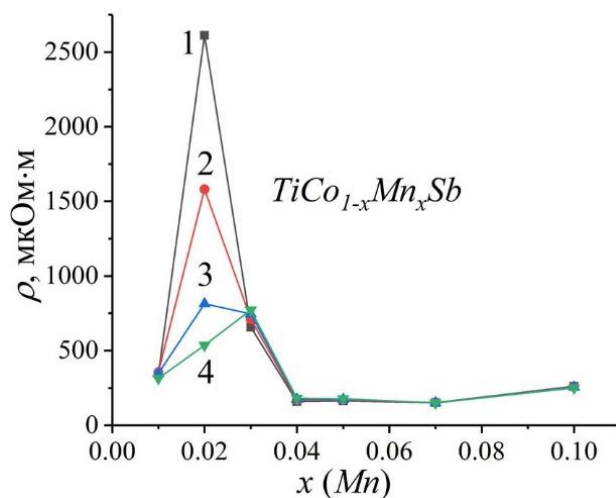
де γ – параметр, який залежить від природи розсіювання. З температурної залежності $\alpha(1/T)$ $TiCoSb$ за високих температур вираховано значення енергії активації $\varepsilon_1^\alpha = 214.1$ меВ, яка пропорційна амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій сильнолегованого та сильнокомпенсованого напівпровідника [4, 13]. У свою чергу, з низькотемпературної залежності $\alpha(1/T)$ за низьких температур обчислено значення енергії активації $\varepsilon_3^\alpha = 10.2$ меВ, яке пропорційне амплітуді модуляції дрібномасштабної флуктуації СЛСКН [4, 13].

Результати вимірювання кінетичних характеристик для базового напівпровідника $TiCoSb$ повністю узгоджуються з отриманими раніше в [3–9]. Про сильну компенсацію $TiCoSb$ (близькість концентрацій іонізованих акцепторів та донорів) свідчить характер зміни значень коефіцієнта термоЕРС α (рис. 5, 6). Дійсно, за температур $T = 80\text{--}90$ К $TiCoSb$ є напівпровідником діркового типу провідності, на що вказують додатні значення коефіцієнта термоЕРС: $\alpha_{80\text{ К}} = 7.75$ мкВ/К і $\alpha_{90\text{ К}} = 0.71$ мкВ/К. Однак за вищих температур знак коефіцієнта термоЕРС α $TiCoSb$ стає від'ємним ($\alpha_{95\text{ К}} = -6.33$ мкВ/К), вказуючи на електрони, як на основні носії електричного струму.

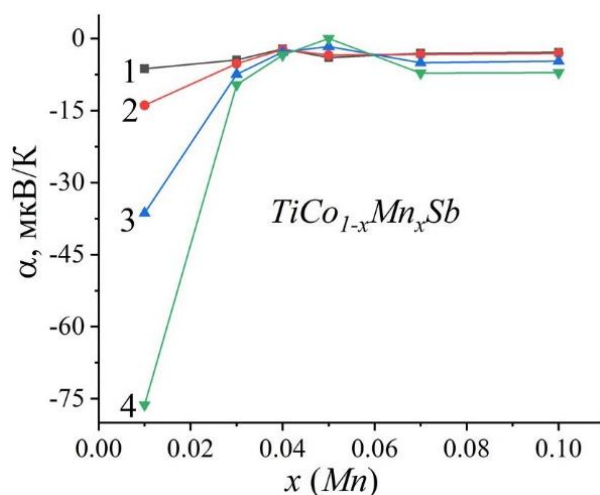
Легування базового напівпровідника $TiCoSb$ найменшою концентрацією домішкових атомів Mn , $x = 0.01$, приводить до суттєвих змін температурної залежності $\ln(\rho(1/T))$ (рис. 5). Наявність на залежності $\ln(\rho(1/T))$ $TiCo_{0.99}Mn_{0.01}Sb$ високотемпературної активаційної ділянки є свідченням розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g , а від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T, x)$ (рис. 5, 6) уточнюють його положення – на відстані ~ 6 меВ від рівня протікання зони провідності ε_C (рис. 7). У такому разі електрони є основними носіями напівпровідника.

Той факт, що за низьких температур у $TiCo_{0.99}Mn_{0.01}Sb$ відсутній механізм стрибкової провідності ε_3^p (на залежності $\ln(\rho(1/T))$ відсутня низькотемпературна активаційна ділянка) говорить про значне число донорів, яке переважає концентрацію уведених акцепторів. Відбувається перекриття хвильових функцій електронів домішкових станів поблизу рівня Фермі ε_F , що робить зайвим механізм стрибкової провідності [13].

Від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$ $TiCo_{0.99}Mn_{0.01}Sb$ у температурному діапазоні $80\text{--}400$ К (рис. 5, 6), коли згідно розрахунків DOS (рис. 3) концентрації акцепторів та донорів є близькими, можна пояснити дещо більшою концентрацією неконтрольованих донорів над акцепторами.



a)



б)

Рис. 6. Зміна значень питомого опору $\rho(x, T)$ (а) та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ (б) $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ за різних температур.
1 – 80 K, 2 – 160 K, 3 – 250 K, 4 – 380 K

Але і при більшій концентрації домішки Mn , у $TiCo_{0,98}Mn_{0,02}Sb$, знак коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T, x)$ є від'ємним. При цьому спостерігається ріст значення питомого опору $\rho(x, T)$, наприклад, за температури $T = 80$ K від $\rho(x = 0.01) \approx 341$ мкОм·м до $\rho(x = 0.02) \approx 2612$ мкОм·м (рис. 6а). Таке збільшення значень $\rho(x, T)$ є свідченням зростання ступеню компенсації напівпровідника, що приведе до появи за низьких температур механізму стрибкової провідності ε_3^p (на залежності $\ln(\rho(1/T))$ з'являється низькотемпературна активаційна ділянка).

Доказом росту ступеня компенсації напівпровідника (зменшення різниці іонізованих донорів та акцепторів) є зміна положення рівня Фермі ε_F у зразку $TiCo_{0,98}Mn_{0,02}Sb$, який відійшов від рівня протікання зони провідності ε_C на відстань ~ 30 меВ (рис. 7). А тому зростання на ділянці

концентрацій $x=0.01-0.02$ значень питомого опору $\rho(x, T)$ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ є безпосереднім доказом генерування у кристалі акцепторів при заміщенні атомів Co на Mn . Таке генерування акцепторів приводить до захоплення ними вільних електронів, що зменшує їхню концентрацію та спричиняє ріст значень питомого опору $\rho(x, T)$. З іншого боку, від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ є також експериментальним доказом того, що у напівпровіднику $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ або присутня значна концентрація донорів, яка є більшою за число уведених акцепторів ($x = 0.02$), або у кристалі одночасно за різними механізмами генеруються акцептори та донори.

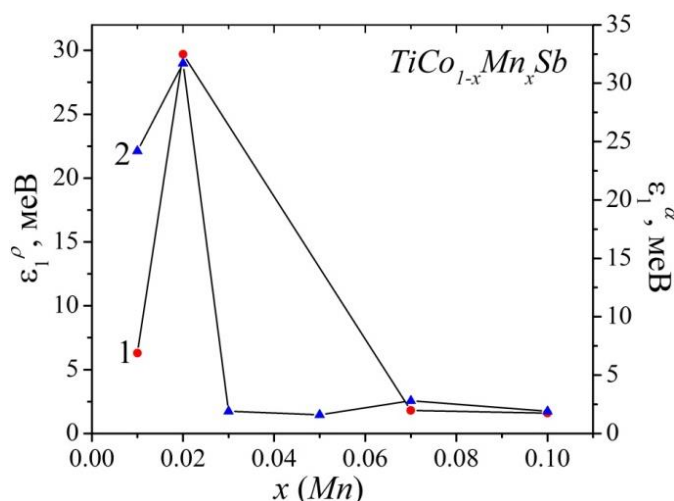


Рис. 7. Зміна значень енергій активації ϵ_1^ρ (1) та ϵ_1^α (2) $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$

Поява максимуму на залежності питомого електроопору $\rho(x, T)$ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ (рис. 6а) є свідченням того, що швидкості генерування у напівпровіднику акцепторів та донорів є різними. У точці максимуму залежності $\rho(x, T)$ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ ці швидкості урівноважені. Однак кількість акцепторів є ненабагато меншою, ніж число вільних електронів. Про це свідчать від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ (рис. 6б). Так, при температурі $T = 80$ К для урівноваження іонізованих акцепторів та донорів необхідно увести таку концентрацію атомів Mn ($x = 0.02$), яка генерує акцептори, щоб концентрації дірок та електронів були близькими. За вищих температур проходить іонізація глибоких донорних станів, що збільшує концентрацію електронів, а тому потрібно увести у кристал більшу концентрацію домішкових атомів Mn ($x=0.03$). Логічно, що максимум на залежності $\rho(x, T)$ з'являється саме за $x = 0.03$ (рис. 6а). Саме факт зміщення максимуму на залежності $\rho(x, T)$ з ростом температури є свідченням існування кількох механізмів генерування донорів різної природи, які породжують у забороненій зоні ϵ_g дві донорні зони ϵ_D^1 та ϵ_D^2 різної природи з різною глибиною залягання відносно рівня протікання зони провідності ϵ_C .

Описаний вище експериментальний результат не відповідає висновкам, зробленим при розрахунках електронної структури напівпровідника $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ для упорядкованого варіанту його кристалічної структури (рис. 3). При заміщенні у $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ атомів Co ($3d^7 4s^2$) на у напівпровіднику мають генеруватися акцептори, які за концентрації $x \approx 0.02$ захоплять всі вільні електрони. Цей процес не повинен супроводжуватися зміною знаку коефіцієнта термоЕРС α , а вільні дірки залишатимуться основними носіями напівпровідника (рис. 4а). Можемо припустити, що у $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ відбуваються складніші структурні зміни, ніж заміщення атомів Co на Mn . При цьому у

кристалі за різними механізмами генеруються структурні дефекти акцепторної та донорної природи, однак концентрація донорів переважає концентрацію акцепторів.

Обчислення глибини залягання рівня Фермі ϵ_F відносно рівня протікання зони провідності ϵ_C $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ за більшої концентрації домішкових атомів Mn ($x \geq 0.07$) (знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ є від'ємним) показали, що рівень Фермі ϵ_F впритул підійшов до рівня протікання: $\epsilon_F(x = 0.07) = 1.8$ меВ та $\epsilon_F(x = 0.10) = 1.6$ меВ (рис. 7). Наявність на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ за $x \geq 0.07$ високо- та низькотемпературних активаційних ділянок є можливим за умови компенсації напівпровідника (одночасного існування іонізованих донорів та акцепторів). Однак той факт, що рівень Фермі ϵ_F лежить у забороненій зоні ϵ_g поруч з рівнем протікання зони провідності свідчить про слабку компенсацію напівпровідника, коли концентрація вільних електронів набагато перевищує концентрацію дірок.

Що є причиною такої, на перший погляд, нелогічної поведінки кінетичних та енергетичних характеристик у напівпровідниковому термоелектричному матеріалі $TiCo_{1-x}Mn_xSb$?

Якщо пригадати, що у структурі базового напівпровідника $TiCoSb$ одночасно присутні $\sim 1\%$ вакансій у позиції $4a$ атомів Ti , що генерує акцептори, а в тетраедричних пустотах структури міститься $\sim 1\%$ додаткових атомів Co^* , що генерує донори [3], то ситуація проясняється. У свою чергу, структурні дослідження $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ показали, що введення в неупорядковану структуру базового напівпровідника $TiCoSb$ домішкових атомів Mn супроводжується її упорядкуванням. Це означає, що зникають вакансії у позиції $4a$ атомів Ti , а також відповідна акцепторна зона ϵ_A . Натомість атоми Ti , які займають вакансії у позиції $4a$, є джерелом електронів, що породжує донорну зону ϵ_D^1 . Механізмом генерування іншої донорної зони ϵ_D^2 є часткове зайняття домішковими атомами Mn тетраедричних пустот структури.

Висновки

Результатом комплексного дослідження кристалічної та електронної структур, кінетичних та енергетичних характеристик термоелектричного матеріалу $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ є встановлення природи структурних дефектів донорної та акцепторної природи. Показано, що легування базового напівпровідника $TiCoSb$ атомами Mn одночасно генерує акцепторну зону ϵ_A (заміщення атомів Co на Mn) та донорні зони ϵ_D^1 та ϵ_D^2 різної природи. Співвідношення генерованих у $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ концентрацій іонізованих акцепторів і донорів визначає положення рівня Фермі ϵ_F та механізми електропровідності. Однак це питання вимагає додаткових досліджень, зокрема моделювання електронної структури термоелектричного матеріалу за різних умов входження у структуру та концентрацій домішкових атомів Mn . Досліджений твердий розчин $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

Література

1. Анатychук Л.И. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник* (Киев, Наукова думка, 1979), 768 с.
2. Romaka V.V., Romaka L.P., Krayovskyy V.Ya., Stadnyk Yu.V. *Stannides of rare earths and transition metals* (Lviv, Lvivska Polytechnika, 2015), 224 p. [in Ukrain].
3. Romaka L.P., Shelyapina M.G., Stadnyk Yu.V., Fruchart D., Hlil E.K., Romaka V.A. Peculiarity of metal–insulator transition due to composition change in semiconducting $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ solid solution. I. Electronic structure calculations, *J. Alloys Compd.*, 414, 46–50 (2006).

4. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Krayovskyy V.Ya., Romaka L.P., Guk O.P., Romaka V.V., Mykyuchuk M.M., Horyn A.M. *New thermosensitive materials and temperature converters* (Lviv, Lvivska Polytechnika, 2020), 612 p. [in Ukrain].
5. Stadnyk Yu.V., Romaka V.A., Shelyapina M.G., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Fruchart D., Tkachuk A.V., Chekurin V.F. Impurity band effect on $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ conduction. Donor impurities, *J. Alloys Compd.*, 421, 19–23 (2006).
6. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Fruchart D., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Chekurin V.F., Horyn A.M. Features of doping the p - $TiCoSb$ intermetallic semiconductor with a Cu donor impurity. 1. Calculation of electron structure, *Ukr. J. Phys.*, 52(№ 5), 453–457 (2007).
7. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Fruchart D., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Chekurin V.F., Horyn A.M. Specific features of doping the p - $TiCoSb$ intermetallic Semiconductor with a Cu Donor Impurity. 2. Experimental Studies, *Ukr. J. Phys.*, 52(№ 7), 650–656 (2007).
8. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Akselrud L.G., Romaka V.V., Frushart D., Rogl P., Davydov V.N., Gorelenko Yu.K. Mechanism of local amorphization of a heavily doped $Ti_{1-x}V_xCoSb$ intermetallic semiconductor, *Semiconductors*, 42(№7), 753–760 (2008).
9. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Krayovskyy V.Ya., Romaka V.V., Horyn A.M., Konyk M.B., Romaniv I.M., Rokomanuk M.V. Features of structural, energetic and magnetic characteristics of thermoelectric material $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, *J. Thermoelectricity*, № 1, 25–41 (2019).
10. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis, *Mater. Sci. Forum*, Proc. EPDIC7 378–381, 118–123 (2001).
11. 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* 52, 188–209 (1995).
12. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. *Calculated electronic properties of metals* (NY, Pergamon Press, 1978), 188 P.
13. Shklovskii B.I. and Efros A.L. *Electronic properties of doped semiconductors* (NY, Springer, 1984; Moscow, Nauka, 1979), 416 P.
14. Mott N.F., Davis E.A. *Electron processes in non-crystalline materials* (Oxford, Clarendon Press, 1979), 368 P.

Надійшла до редакції 30.06.2020

Ромака В.А., док. тех. наук, професор¹

Стадник Ю.В., канд. хим. наук²

Ромака Л.П., канд. хим. наук²

Горинь А.М., канд. хим. наук²

Романів І.М., канд. хим. наук²,

Пашкевич В.З., канд. техн. наук¹

Гопернюк А.Я., канд. техн. наук¹

¹Национальный университет "Львовская политехника",

ул. С. Бандеры, 12, Львов, 79013, Украина,

e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua;

²Львовский национальный университет имени Ивана Франко,

ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов, 79005, Украина,
e-mail: lyubov.romaka@lnu.edu.ua;

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$

Исследованы кристаллическая и электронная структуры, температурные и концентрационные зависимости удельного электросопротивления и коэффициента термоЭДС термоэлектрического материала $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$, $x = 0.01 - 0.10$, в диапазоне температур $T = 80 - 400$ К. Показано, что легирования базового полупроводника TiCoSb атомами Mn сопровождается одновременным генерированием структурных дефектов акцепторной и донорной природы и появлением в запрещенной зоне акцепторной ϵ_A (замещение атомов Co на Mn) и донорных зон ϵ_D^1 , ϵ_D^2 различной природы. Соотношение генерируемых в $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ концентраций ионизированных акцепторов и доноров определяет положение уровня Ферми ϵ_F и механизмы электропроводности термоэлектрического материала. Библ. 14, рис. 7.

Ключевые слова: Электронная структура, электросопротивление, коэффициент термоЭДС

V.A.Romaka, doc. techn sciences, professor¹,
Yu.V. Stadnyk, cand. chem. of science²,
L.P. Romaka, cand. chem. of science²,
A.M. Horyn, cand. chem. of science²,
I.M. Romaniv, cand. chem. of science²,
V.Z. Pashkevych, cand. tehn. of science¹
A.Ya. Horpeniuk, cand. tehn. of science¹

¹National University "Lvivska Politechnika", 12, S.
Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine,
e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua;

²Ivan Franko National University of Lviv, 6,
Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine,
e-mail: lyubov.romaka@lnu.edu.ua;

FEATURES OF STRUCTURAL, ENERGETIC, ELECTROKINETIC INVESTIGATION OF ENERGY AND ELECTROKINETIC CHARACTERISTICS OF THERMOELECTRIC MATERIAL $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$

The crystal and electronic structure, temperature and concentration dependences of the resistivity and the Seebeck coefficient of the thermoelectric material $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$, $x = 0.01-0.10$, in the temperature range $T = 80-400$ K have been studied. It was shown that the doping of the initial TiCoSb semiconductor by Mn atoms is accompanied by the simultaneous generation of structural defects of acceptor and donor nature and the appearance in the band gap of acceptor band ϵ_A (substitution of Co atoms by Mn ones) and also

donor bands ε_D^1 and ε_D^2 of different nature. The concentration ratio of the ionized acceptors and donors generated in $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ determines the position of the Fermi level ε_F and the mechanisms of electrical conductivity of the thermoelectric material. Bibl. 14, Fig. 7.

Keywords: electronic structure, electrical resistivity, Seebeck coefficient.

References

1. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelectricheskiye ustroystva. Spravochnik*. [Thermoelements and thermoelectric devices. Reference book]. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
2. Romaka V.V., Romaka L.P., Krayovskyy V.Ya., Stadnyk Yu.V. (2015). *Stanidy ridkisnozemelnykh ta perekhidnykh metaliv* [Stannides of rare earth and transition metals] Lviv: Lvivska Polytechnika [in Ukrainian].
3. Romaka L.P., Shelyapina M.G., Stadnyk Yu.V., Fruchart D., Hlil E.K., Romaka V.A. (2006). Peculiarity of metal–insulator transition due to composition change in semiconducting $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$ solid solution. I. Electronic structure calculations, *J. Alloys Compd.*, 414, 46–50.
4. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Krayovskyy V.Ya., Romaka L.P., Guk O.P., Romaka V.V., Mykyuchuk M.M., Horyn A.M. (2020). *Novitni termochutlyvi materialy ta peretvoriuvachi temperatury* [New thermosensitive materials and temperature converters]. Lviv, Lvivska Polytechnika [in Ukrainian].
5. Stadnyk Yu.V., Romaka V.A., Shelyapina M.G., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Fruchart D., Tkachuk A.V., Chekurin V.F. (2006). Impurity band effect on $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$ conduction. Donor impurities. *J. Alloys Compd.*, 421, 19–23.
6. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Fruchart D., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Chekurin V.F., Horyn A.M. (2007). Features of doping the p - TiCoSb intermetallic semiconductor with a Cu donor impurity. 1. Calculation of electron structure. *Ukr. J. Phys.*, 52(5), 453–457.
7. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Fruchart D., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Chekurin V.F., Horyn A.M. (2007). Specific features of doping the p - TiCoSb intermetallic semiconductor with a Cu donor impurity. 2. Experimental Studies. *Ukr. J. Phys.*, 52(7), 650–656.
8. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Akselrud L.G., Romaka V.V., Frushart D., Rogl P., Davydov V.N., Gorelenko Yu.K. (2008). Mechanism of local amorphization of a heavily doped $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$ intermetallic semiconductor. *Semiconductors*, 42(7), 753–760.
9. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Krayovskyy V.Ya., Romaka V.V., Horyn A.M., Konyk M.B., Romaniv I.M., Rokomaniuk M.V. (2019). Features of structural, energetic and magnetic characteristics of thermoelectric material $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$. *J. Thermoelectricity*, 1, 25–41.
10. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. (2001). WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Mater. Sci. Forum*, Proc. EPDIC7 378–381, 118–123.
11. Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. (1995). First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys. *Phys. Rev. B* 52, 188–209.
12. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. (1978). *Calculated electronic properties of metals*. NY: Pergamon Press.
13. Shklovskii B.I. and Efros A.L. (1984). *Electronic properties of doped semiconductors* NY: Springer; (1979) Moscow: Nauka.
14. Mott N.F., Davis E.A. (1979). *Electron processes in non-crystalline materials*. Oxford: Clarendon Press.

Submitted 30.06.2020