

УДК 537.323; 4-19;538.911.915

Ромака В.А.<sup>1,2</sup>, Рогль П.-Ф.<sup>3</sup>, Ромака Л. П.<sup>4</sup>, Крайовский В.Я.<sup>2</sup>,  
Стаднык Ю.В.<sup>4</sup>, Качаровский Д.<sup>5</sup>, Горынь А.М.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт прикладных проблем механики и математики  
им. Я.С. Пидстрыгача НАН Украины,  
ул. Научная, 3-б, Львов, 79060, Украина;

<sup>2</sup>Национальный университет “Львовская политехника”,  
ул. С. Бандеры, 12, Львов, 79013, Украина;

<sup>3</sup>Венский университет, ул. Верингерштрассе, 42, Вена, А-1090, Австрия;

<sup>4</sup>Львовский национальный университет им. И. Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов, 79005, Украина;

<sup>5</sup>Институт низких температур и структурных исследований им. В. Тшебетовского  
Польской Академии наук, ул. Окольна, 2, Вроцлав, 50-422, Польша

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА $TiNiSn_{1-x}Ga_x$

---

*Исследованы кристаллическая и электронная структуры, температурные и концентрационные зависимости удельного сопротивления и коэффициента термоЭДС  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  в диапазоне:  $T = 80 - 400 K$ ,  $x = 0.02 - 0.15$ . Показано, что легирование  $n-TiNiSn$  примесью  $Ga$  приводит к генерированию в кристалле как структурных дефектов акцепторной природы при занятии атомами  $Ga$  позиции  $4b$  атомов  $Sn$ , так и донорной природы в виде вакансий в позиции атомов  $Sn$ . Установлены механизмы электропроводности термоэлектрического материала  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ .*

**Ключевые слова:** электронная структура, электросопротивление, коэффициент термоЭДС.

*The crystal and electronic structures, temperature and concentration dependencies of the resistivity and thermopower coefficient of  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  were investigated in the ranges:  $T = 80 - 400 K$ ,  $x = 0.02 - 0.15$ . It was shown that doping of  $n-TiNiSn$  compound by  $Ga$  impurity atoms led to the generation in the crystal of acceptor structural defects by occupying  $Ga$  atoms in  $4b$  sites of  $Sn$  ones, 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.

### Введение

Одним из способов получения термоэлектрических материалов с высокой эффективностью преобразования тепловой энергии в электрическую является генерирование в кристалле структурных дефектов донорной и/или акцепторной природы, которое при определенных условиях изменяет значения коэффициента термоЭДС и удельного электросопротивления [1].

Исследование термоэлектрических материалов на основе  $n-TiNiSn$ , полученных путем замещения атомов  $Sn$ , показали сложный механизм вхождения примеси в структуру

полупроводника. Так, в случае замещения атомов  $Sn$  ( $5s^25p^2$ )  $In$  ( $5s^25p^1$ ) в кристалле  $TiNiSn_{1-x}In_x$  одновременно генерируются как структурные дефекты акцепторной природы (атом  $In$  обладает меньшим числом  $p$ -электронов, чем атом  $Sn$ ), так и донорной путем генерирования вакансий в кристаллографической позиции  $4b$  атомов  $Sn$  [2]. При этом уровень Ферми  $\varepsilon_F$  останется вблизи зоны проводимости, на что указывают отрицательные значения коэффициента термоЭДС. Отсутствие изменения знака коэффициента термоЭДС с отрицательного на положительный имело место также в случае  $TiNiSn_{1-x}Al_x$  [3], где ожидалось генерирование акцепторов, поскольку  $Al$  ( $3s^23p^1$ ), как и  $In$ , обладает по сравнению с  $Sn$  меньшим числом  $p$ -электронов.

В данной работе представлены результаты исследования влияния легирующей примеси  $Ga$  ( $4s^24p^1$ ) на изменения кристаллической структуры, распределение плотности электронных состояний (DOS), электрокинетические и энергетические характеристики  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ , что позволит выявить особенности механизма электропроводности и выработать пути оптимизации параметров материала для получения максимальных значений термоэлектрической добротности [4].

### Методики исследований

Образцы  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  синтезированы в лаборатории Института физической химии Венского университета. Методом рентгеноструктурного анализа (метод порошка) получены массивы данных (дифрактометр Guinier-Huber image plate system,  $CuK\alpha_1$ ), а с помощью программы Fullprof [5] рассчитаны структурные характеристики. Химический и фазовый составы образцов контролировались с помощью микрозондового анализатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Расчеты электронной структуры проводились методами Коринги-Кона-Ростокера (KKR) в приближении когерентного потенциала (CPA) и локальной плотности (LDA) [6] с использованием обменно-корреляционного потенциала Moruzzi-Janak-Williams [7]. Положение уровня Ферми  $\varepsilon_F$  определено с точностью  $\pm 8$  мэВ. Температурные и концентрационные зависимости удельного электросопротивления ( $\rho$ ) и коэффициента термоЭДС ( $\alpha$ ) относительно меди измерялись в диапазоне температур  $T = 80 - 400$  К в образцах составов  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ ,  $x = 0.01 - 0.15$  ( $N_A^{Ga} \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} - 2.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ).

### Исследование кристаллической структуры $TiNiSn_{1-x}Ga_x$

Микрозондовый анализ концентрации атомов на поверхности образцов  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  показал их соответствие исходным составам шихты, а рентгеновские фазовый и структурный анализы не показали на дифрактограммах следов других фаз. Поскольку атомный радиус  $Ga$  ( $r_{Ga} = 0.141$  нм) является меньшим, чем  $Sn$  ( $r_{Sn} = 0.162$  нм), то монотонное уменьшение значений периода элементарной ячейки  $a(x)$   $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  служило одним из аргументов замещения атомов  $Sn$  атомами  $Ga$  (рис. 1, кривая 1).

Уточнение кристаллической структуры  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  методом порошка подтвердило результат [8] относительно неупорядоченности кристаллической структуры  $n-TiNiSn$  ( $x = 0$ ), суть которой состоит в частичном, до  $\sim 1\%$ , занятии атомами  $Ni$  кристаллографической позиции  $4a$  атомов  $Ti$ , а формулу полупроводника можно записать  $(Ti_{1-z}Ni_z)NiSn$ ,  $z \leq 0.01$ . Если вспомнить, что атом  $Ni$  ( $3d^84s^2$ ) обладает большим числом  $d$ -электронов, чем атом  $Ti$  ( $3d^24s^2$ ), то в кристалле генерируются структурные дефекты донорной природы («априорное» легирование донорами [8]), а электроны являются основными носителями электричества.

Структурные исследования также показали, что введение атомов  $Ga$  упорядочивает

кристаллическую структуру  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  («залечивает» структурные дефекты): атомы  $Ni$  покидают позицию атомов  $Ti$  ( $4a$ ). Кроме того, структурные изменения перераспределяют плотность электронных состояний. Так, если в  $n-TiNiSn$  существуют структурные дефекты донорной природы, как результат вытеснения до  $\sim 1\%$  атомов  $Ti$  атомами  $Ni$  [8], то упорядочение структуры  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  сопровождается, с одной стороны, уменьшением числа доноров –  $Ni$  покидает позицию  $Ti$ . С другой стороны, поскольку атом  $Ga$  имеет на один  $p$ -электрон меньше, чем  $Sn$ , то в кристалле генерируются структурные дефекты акцепторной природы. В таком случае, легирование полупроводника  $n-TiNiSn$  электронного типа проводимости наименьшими концентрациями акцепторной примеси увеличит степень компенсации (соотношение числа доноров и акцепторов) [1, 9]. При концентрациях, когда атомы  $Ni$  покинут позицию  $4a$  атомов  $Ti$ , в кристалле нарастает концентрация акцепторов, должен измениться тип основных носителей тока, а степень компенсации будет уменьшаться. Важно заметить, что упорядочение структуры  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  делает ее стойкой, а кинетические характеристики воспроизводимыми при термоциклировании.

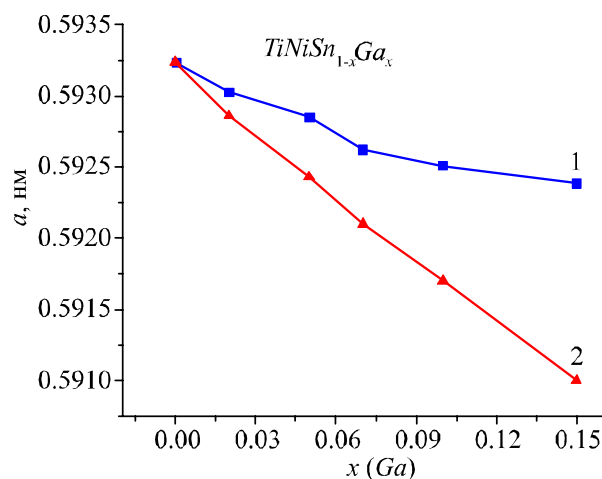


Рис. 1. Изменение значений периода элементарной ячейки  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ :  
1 – эксперимент, 2 – расчеты.

В то же время, моделирование изменения значений периода элементарной ячейки  $a(x)$   $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  в случае занятия атомами  $Ga$  кристаллографической позиции атомов  $4b$  атомов  $Sn$  неожиданно показало, что уменьшение значений  $a(x)$  происходит быстрее (рис. 1, кривая 2), чем дает эксперимент (рис. 1, кривая 1). На основе полученных результатов можно предположить, что в структуре  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  произошли изменения, которые невозможно идентифицировать рентгеновскими методами исследования, однако они служат причиной перераспределения плотности электронных состояний и, как следствие, свойств кристалла.

### Исследование электронной структуры $TiNiSn_{1-x}Ga_x$

Для моделирования механизмов электропроводности, поведения уровня Ферми  $\epsilon_F$ , ширины запрещенной зоны  $\epsilon_g$   $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  рассчитана плотность электронных состояний (DOS). Поскольку легирование  $n-TiNiSn$  атомами  $Ga$  упорядочивает кристаллическую структуру, расчеты DOS проведены для упорядоченного варианта структуры (рис. 2). Из рис. 2 видно, что при введении в  $n-TiNiSn$  акцепторной примеси  $Ga$  уровень Ферми  $\epsilon_F$  дрейфует от дна зоны проводимости  $\epsilon_C$ , на расстоянии  $\sim 16.9$  мэВ от которой он располагался [8], в направлении валентной зоны  $\epsilon_V$ , которую пересечет при  $x \approx 0.04$ .

Дрейф уровня Ферми  $\epsilon_F$  от края зоны проводимости  $\epsilon_C$  к валентной зоне  $\epsilon_V$  отображает также изменение соотношения основных носителей тока  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ . Так, для концентраций  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ ,  $x < 0.02$ , когда уровень Ферми  $\epsilon_F$  находится между зоной проводимости  $\epsilon_C$  и серединой запрещенной зоны  $\epsilon_g$ , электроны являются основными носителями электричества. В таком случае, легирование полупроводника  $n-TiNiSn$  электронного типа проводимости наименьшими концентрациями акцепторов будет сопровождаться увеличением степени компенсации [1, 9]. В свою очередь, при  $x > 0.02$  и вплоть до пересечения уровнем Ферми  $\epsilon_F$  валентной зоны  $\epsilon_V$ , дырки являются основными носителями электричества. В таком случае, легирование полупроводника  $p$ -типа акцепторами должно привести к уменьшению степени компенсации. Кроме того, пересечение уровнем Ферми  $\epsilon_F$  валентной зоны изменит механизм электропроводности  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  от активационной до металлической (переход диэлектрик-металл, который является переходом Андерсона [9]).

Расчеты плотности электронных состояний  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  позволяют прогнозировать его кинетические характеристики, в частности, поведение коэффициента термоЭДС  $\alpha(x, T)$  для разных температур (рис. 3). Для расчетов  $\alpha(x, T)$  использована рабочая формула [9]:

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

где  $g(\epsilon_F)$  – плотность состояний на уровне Ферми.

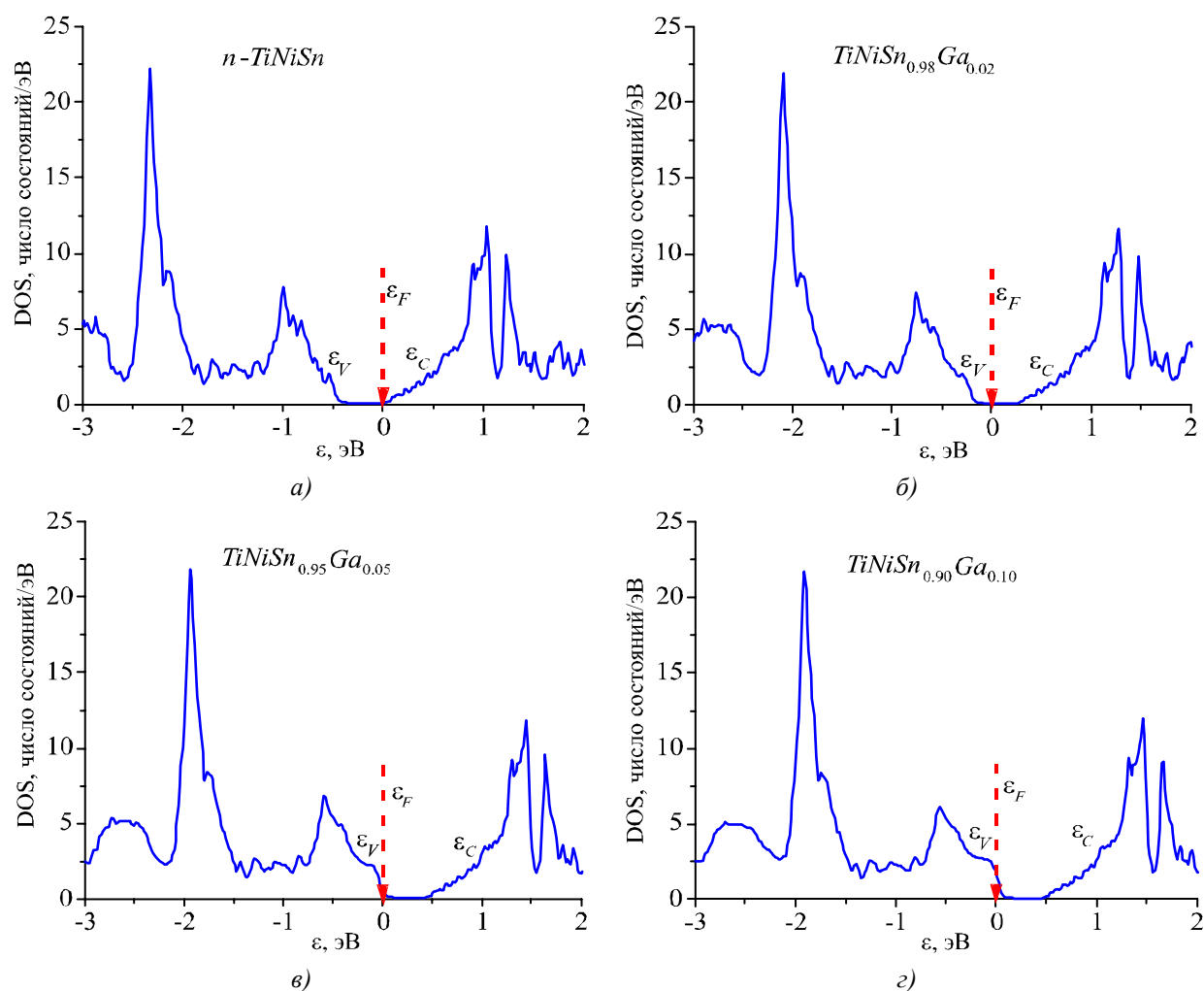


Рис. 2. Расчеты плотности электронных состояний DOS  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ .

Из рис. 3 видно, что для разных концентраций  $Ga$  можно получить в термоэлектрическом материале высокие значения коэффициента термоЭДС обоих знаков, который может обеспечить высокие значения термоэлектрической добротности [4].

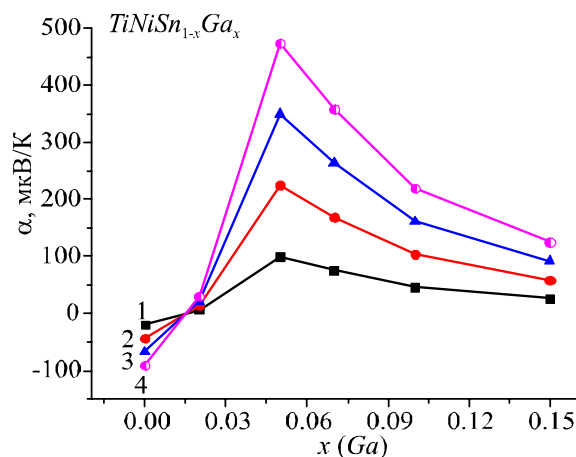


Рис. 3. Изменения значений коэффициента термоЭДС  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  для температур: 1 – 80 К; 2 – 180 К; 3 – 280 К; 4 – 380 К.

Итак, результаты расчетов DOS  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ , на основе структурных исследований, указывают на акцепторную природу генерируемых дефектов. Результаты кинетических исследований  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  покажут степень адекватности таких расчетов реальным процессам в материале.

### Исследование электрокинетических и энергетических характеристик $TiNiSn_{1-x}Ga_x$

Температурные зависимости удельного сопротивления  $\ln \rho(1/T)$  и коэффициента термоЭДС  $\alpha(1/T)$   $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  приведены на рис. 4. Из высокотемпературных активационных участков зависимостей  $\ln \rho(1/T)$  определено значение энергии активации с уровня Ферми  $\epsilon_F$  в зоны непрерывных энергий  $\epsilon_1^p$ , а из таких же зависимостей  $\alpha(1/T)$  – значение энергий активации  $\epsilon_1^a$ , которые дают значение амплитуды модуляции зон непрерывных энергий сильно легированного и компенсированного полупроводника (СЛКП) [1, 9].

Как видно из рис. 4, для всех составов образцов  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  на зависимостях  $\ln \rho(1/T)$  присутствуют высокотемпературные активационные участки, которые указывают на расположение уровня Ферми  $\epsilon_F$  в запрещенной зоне, из которого происходит активация носителей тока в зоны непрерывных энергий. Полученный результат противоречит результатам расчетов DOS (рис. 2), которые прогнозировали пересечение уровнем Ферми  $\epsilon_F$  валентной зоны и металлизации проводимости для концентрации  $Ga$   $x \approx 0.04$ .

Введение в  $n-TiNiSn$  наименьшей в эксперименте концентрации атомов  $Ga$  путем замещения  $Sn$  сопровождается стремительным увеличением значений удельного электросопротивления  $\rho(x)$  (рис. 5 а), например, для 80 К, от значений  $\rho(x=0) = 56.5$  мкОм·м до  $\rho(x=0.02) = 8885.2$  мкОм·м. Такое поведение  $\rho(x)$  для разных температур (рис. 5 а) является проявлением описанной выше структурной особенности полупроводника, которая является причиной одновременного уменьшения свободных электронов по двум механизмам: (1) – уменьшение числа доноров, когда атомы  $Ni$  покидают позицию  $4a$  атомов  $Ti$  («залечивание» дефектов донорной природы) и (2) – «вымораживание» свободных электронов в акцепторную зону, генерированную при занятии атомами  $Ga$  позиции атомов  $Sn$ . Само уменьшение

концентрации свободных электронов  $n$  приводит к увеличению значений удельного электросопротивления, поскольку  $\rho \sim 1/n$ .

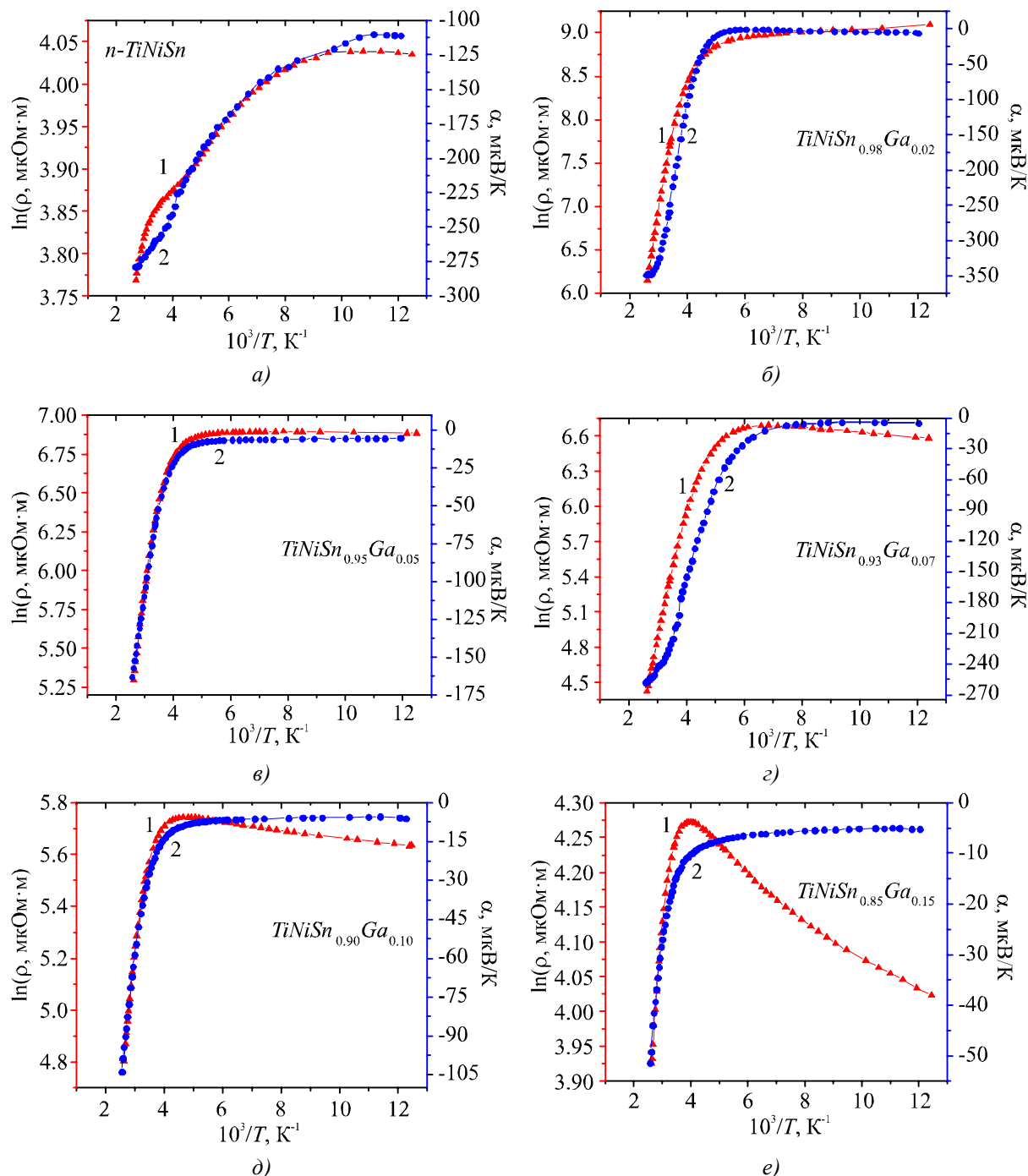


Рис. 4. Температурные зависимости удельного электросопротивления и коэффициента термоЭДС  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ .

Наличие экстремума на зависимости  $\rho(x, T)$  при  $x = 0.02$  (рис. 5а) и уменьшение значений удельного электросопротивления  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  для больших концентраций примесных атомов  $Ga$ , например, при 80 К, от значений  $\rho(x = 0.05) = 975.3$  мкОм·м до  $\rho(x = 0.10) = 280.1$  мкОм·м и  $\rho(x = 0.15) = 55.9$  мкОм·м указывает на стремительное увеличение в кристалле числа свободных носителей тока. *A priori*, исходя из результатов расчетов электронной структуры  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ ,

такими свободными носителями должны быть дырки, которые будут определять электропроводность термоэлектрического материала.

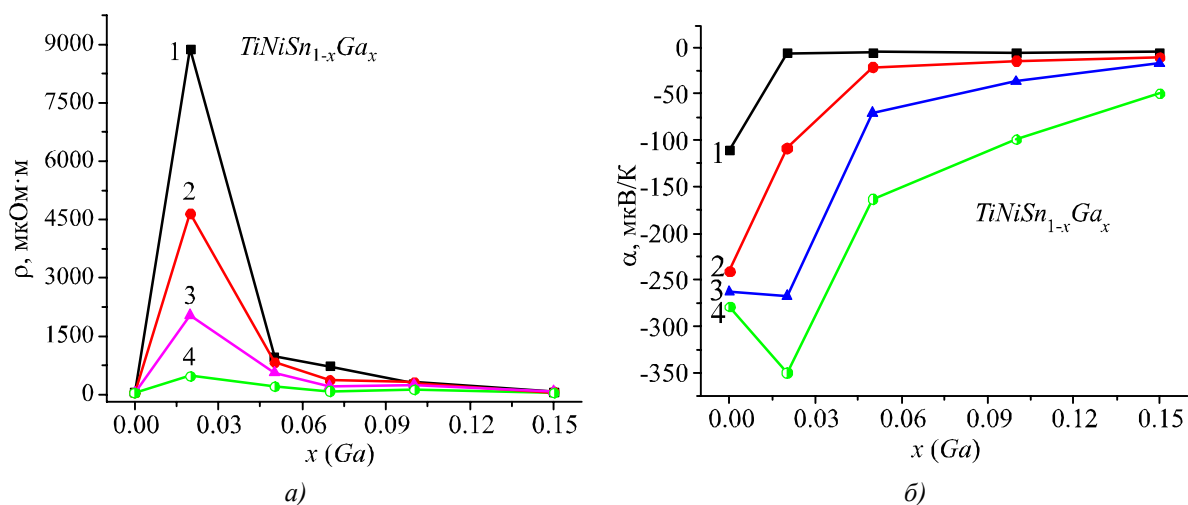


Рис. 5. Изменение значений удельного электросопротивления  $\rho(x)$  (а) и коэффициента термоЭДС  $\alpha(x)$  (б) ЭДС  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  при температурах: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К.

Однако поведение коэффициента термоЭДС  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$   $\alpha(x)$  (рис. 4) и  $\alpha(1/T)$  (рис. 5б) оказалось неожиданным. Так, отрицательные значения коэффициента термоЭДС  $n-TiNiSn$  (или в другом виде  $Ti_{1-z}Ni_z)NiSn$ ) являются понятными и связаны с «априорным легированием» полупроводника донорами, генерируемыми при занятии атомами  $Ni$  до  $\sim 1\%$  ( $z \approx 0.01$ ) позиций атомов  $Ti$  [8].

В свою очередь, в образце  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ ,  $x = 0.02$ , концентрация акцепторной примеси  $Ga$  превышает концентрацию присутствующих доноров ( $y \approx 0.01$ ) в  $n-TiNiSn$  («априорное легирование») и должно бы реализоваться состояние сильной компенсации, когда уровень Ферми  $\epsilon_F$  должен бы расположиться немного ниже середины запрещенной зоны  $\epsilon_g$ . В то же время отрицательные значения коэффициента термоЭДС при  $x = 0.02$  свидетельствуют (рис. 4, рис. 5б), что концентрация генерированных акцепторов при замещении атомов  $Sn$  атомами  $Ga$  меньше, чем концентрация доноров, а потому уровень Ферми  $\epsilon_F$  фиксируется примесной донорной зоной (выше середины запрещенной зоны). Значит, что концентрация доноров ( $z \approx 0.01$ ) в  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ ,  $x = 0.02$ , превышает концентрацию акцепторов, а должно бы быть наоборот. Более того, во всех образцах  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ ,  $x \geq 0.02$ , значения коэффициента термоЭДС оставались отрицательными и, например, при температуре 80 К менялись от значений  $\alpha(x=0) = -110.9$  мкВ/К до  $\alpha(x=0.02) = -5.7$  мкВ/К и  $\alpha(x=0.15) = -5.2$  мкВ/К, а при температуре 380 К от значений  $\alpha(x=0.02) = -349.7$  мкВ/К до  $\alpha(x=0.15) = -49.3$  мкВ/К. Отрицательные значения коэффициента термоЭДС  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  для всех составов и исследуемых температур указывают, что основными носителями тока в кристалле и в дальнейшем остаются электроны. Такое поведение коэффициента термоЭДС  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  напоминает поведение кинетических характеристик в случае введения в  $n-TiNiSn$  других  $p$ -элементов  $In$  и  $Al$  [2, 3].

Полученный результат не отвечает результатам расчетов DOS  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ , проведенных для упорядоченного варианта структуры. При этом в кристалле должны были генерироваться лишь дефекты акцепторной природы. Поведение коэффициента термоЭДС (рис. 4, рис. 5б) показывает, что в  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  генерируются также дефекты донорной природы по неизвестному



механизму, а концентрация доноров превышает концентрацию генерированных акцепторов.

В данном контексте интересно проследить характер изменения энергетических характеристик  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ , полученных из экспериментальных исследований температурных зависимостей удельного сопротивления  $\ln \rho(1/T)$  и коэффициента термоЭДС  $\alpha(1/T)$  (рис. 6). Учитывая, что значение коэффициента термоЭДС указывает на электроны как основные носители электричества  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ , то высокотемпературные активационные участки на зависимостях  $\ln \rho(1/T)$  и  $\alpha(1/T)$  отображают сложный процесс одновременного термического заброса электронов из примесной донорной зоны в зону проводимости и дырок в валентную зону. При этом концентрационная составляющая свободных электронов превышает таковую для дырок.

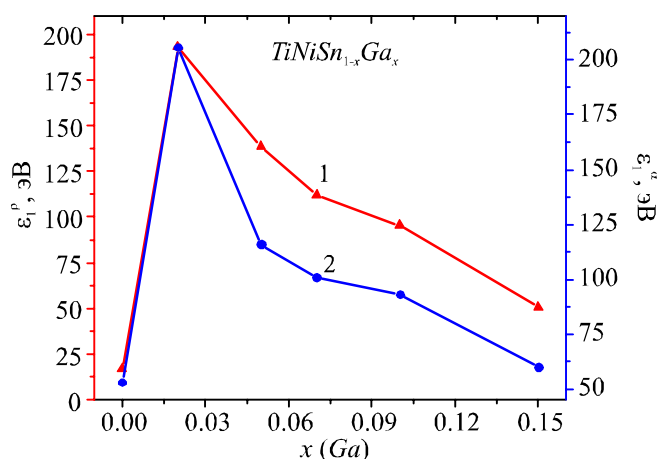


Рис. 6. Изменение значений энергий активации  $\varepsilon_1^p(x)$  (1) и  $\varepsilon_1^a(x)$  (2)  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ .

Стремительное увеличение значений энергии активации  $\varepsilon_1^p$  от 16.9 мэВ для  $x = 0$  до  $\varepsilon_1^p(x = 0.02) = 193.2$  мэВ однозначно показывает, что уровень Ферми  $\varepsilon_F$  движется в направлении середины запрещенной зоны и существенно отделился от дна зоны проводимости. Такое поведение уровня Ферми  $\varepsilon_F$  может быть вызвано лишь появлением в кристалле  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  акцепторов, которые захватывают свободные электроны, уменьшая их концентрацию, которая увеличивает степень компенсации полупроводника (соотношение акцепторов и доноров). Из линейного характера поведения  $\varepsilon_1^p(x)$  на участке концентраций  $x = 0 - 0.02$  можно утверждать, что уровень Ферми  $\varepsilon_F$  отдаляется от края зоны проводимости со скоростью  $\Delta\varepsilon_F/\Delta x = 88.2$  мэВ/%Ga. Полученный результат является логическим, поскольку концентрация примеси Ga растет по линейному закону, то по такому же закону в  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  генерируются дефекты акцепторной природы.

Однако следующее увеличение концентрации атомов Ga в  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ ,  $x > 0.02$ , приводит к уменьшению значений энергии активации  $\varepsilon_1^p$  (рис. 6), что указывает на реверсное движение уровня Ферми  $\varepsilon_F$  теперь в направлении зоны проводимости, поскольку значения коэффициента термоЭДС остаются отрицательными (рис. 4, рис. 5 б). Так, значения энергии активации  $\varepsilon_1^p$  уменьшаются от  $\varepsilon_1^p(x = 0.05) = 138.6$  мэВ до  $\varepsilon_1^p(x = 0.10) = 95.4$  мэВ и  $\varepsilon_1^p(x = 0.15) = 50.9$  мэВ, а скорость движения уровня Ферми  $\varepsilon_F$  на участке концентраций  $x = 0.10 - 0.15$  составляет  $\Delta\varepsilon_F/\Delta x = 8.5$  мэВ/%Ga. Из полученного результата следует, что, несмотря на генерирование в кристалле значительного числа акцепторов ( $p = 2.9 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup> для  $x = 0.15$ ), концентрация электронов больше. Возникает вопрос, а по какому механизму генерируются в кристалле доноры, являющиеся источником свободных электронов?



Одновременное генерирование в кристалле структурных дефектов донорной и акцепторной природы сопровождается изменением степени компенсации, а также изменением амплитуды модуляции зон непрерывных энергий СЛКН [1, 9] по закону, который отображает соотношение ионизированных акцепторов и доноров. Интересным выглядит изменение значений энергии активации  $\varepsilon_1^a(x)$ , которая пропорциональна амплитуде модуляции зон непрерывных энергий  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  и отображает степень компенсации полупроводника [1, 9]. Из рис. 6 видно, что для  $n-TiNiSn$  амплитуда модуляции составляет  $\varepsilon_1^a(x=0) = 52.9$  мэВ, а введение в полупроводник  $n$ -типа наименьшей концентрации примеси  $Ga$  стремительно увеличивает степень компенсации, указывая на появление дефектов противоположного знака – акцепторов, о чем свидетельствует рост значений амплитуды модуляции  $\varepsilon_1^a(x=0.02) = 205.6$  мэВ. При этом основными носителями электричества остаются электроны, что коррелируется с поведением энергии активации  $\varepsilon_1^p(x)$   $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ .

Дальнейшее увеличение концентрации атомов  $Ga$  в  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ ,  $x > 0.02$ , сопровождается уменьшением значений энергии активации  $\varepsilon_1^a(x)$  от  $\varepsilon_1^a(x=0.05) = 115.8$  мэВ до  $\varepsilon_1^a(x=0.10) = 93.03$  мэВ и  $\varepsilon_1^a(x=0.15) = 59.8$  мэВ, указывая на уменьшение степени компенсации, что может быть лишь при условии появления в кристалле электронов по неизвестному механизму, суммарная концентрация которых превышает концентрацию генерируемых дырок.

Таким образом, результаты структурных (поведение периода элементарной ячейки  $a(x)$ ) и кинетических (отрицательные значения коэффициента термоЭДС) исследований полупроводникового материала  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  позволяют говорить о сложном механизме одновременного генерирования в кристалле структурных дефектов акцепторной и донорной природы при введении атомов  $Ga$  в структуру соединения  $TiNiSn$  путем замещения атомов  $Sn$ . Заметим, что структурные исследования  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  не показали таких дефектов, поскольку их концентрация лежит за пределами точности рентгеновских методов исследования.

### Уточнение кристаллической и электронной структур $TiNiSn_{1-x}Ga_x$

Для идентификации структурных дефектов в  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  использован метод, предложенный в [1]. Рассчитывалась электронная структура  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  для разных вариантов как расположения атомов в узлах элементарной ячейки, так и степени занятости кристаллографических позиций всех атомов собственными или чужими атомами (рис. 7).

Искалось такое пространственное расположение атомов в элементарной ячейке (или их вакансии)  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  (соотношение дефектов донорной и акцепторной природы – степень компенсации), когда рассчитанная скорость и характер движения уровня Ферми  $\varepsilon_F$  будут согласовываться с экспериментально полученными числовыми значениями энергии активации  $\varepsilon_1^p(x)$  с уровня Ферми  $\varepsilon_F$  на край зоны проводимости. Оказалось, что наиболее приемлемым является вариант расположения атомов в  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ , который предусматривает появление вакансий в позиции атомов  $Sn$  ( $4b$ ), концентрация которых растет при увеличении в составе атомов  $Ga$ . В таком случае формулу термоэлектрического материала можно записать  $TiNiSn_{1-x-y}$ , где  $y$  – концентрация вакансий в позиции  $4b$  атомов  $Sn$ . На основе новых результатов пространственного расположения атомов в кристаллической структуре  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$  был уточнен расчет распределения плотности электронных состояний (рис. 7) и, в частности, плотности состояний на уровне Ферми  $g(\varepsilon_F)$ , которые согласовываются с результатами экспериментальных исследований.

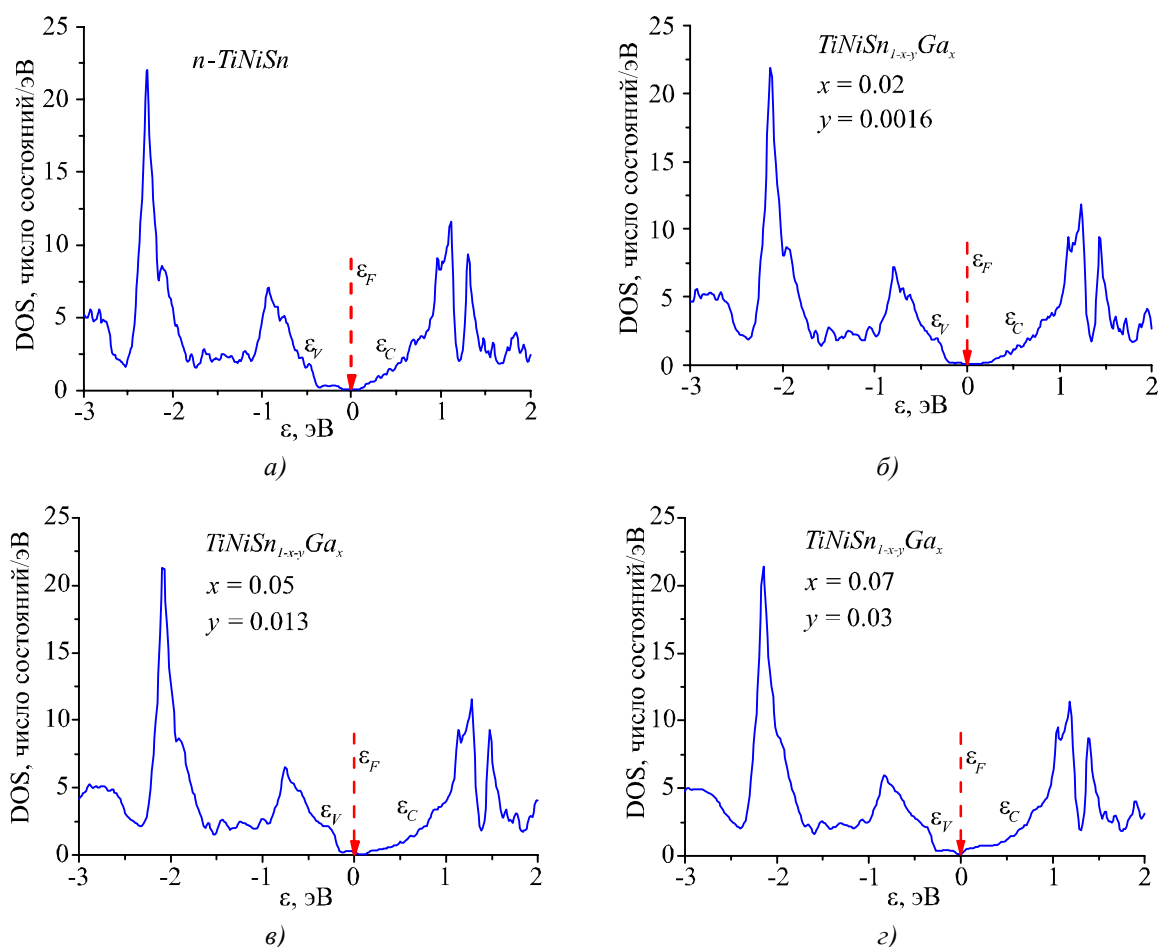


Рис. 7. Уточненный расчет плотности электронных состояний DOS  $\text{TiNiSn}_{1-x} \text{Ga}_x$ .

## Выводы

В результате комплексного исследования структурных, энергетических и кинетических характеристик интерметаллического полупроводника  $n\text{-TiNiSn}$ , сильно легированного атомами  $\text{Ga}$ , установлены механизмы одновременного генерирования в кристалле структурных дефектов акцепторной и донорной природы, которые меняют степень компенсации термоэлектрического материала. Полученные результаты позволили выявить особенности механизма электропроводности для разных концентраций и температур, а также выработать пути оптимизации параметров материала для получения максимальных значений термоэлектрической добротности [4].

Работа выполнена в рамках грантов НАН и МОН Украины, № 0113U007687 и № 0114U005464.

## Литература

1. Ромака В.А., Ромака В.В., Стаднык Ю.В. Интерметаллические полупроводники: свойства и применение // Львов: Львовская политехника, 2011. – 488 с.
2. Стаднык Ю.В., Ромака В.А. Особенности механизмов электропроводности полупроводникового твердого раствора  $\text{TiNiSn}_{1-x} \text{In}_x$  // Термоэлектричество. – № 1. – 2007. – С. 42 – 50.
3. Romaka L.P., Stadnyk Yu.V., Goryn A.M., Gorelenko Yu.K., Skolozdra R.V.  $\text{MgAgAs}$  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 // 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, Vol. 378-381, 2001. – 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, Vol. 52, 1995. – P. 188 – 209.
  7. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. Calculated electronic properties of metals // NY, Pergamon Press, 1978, 348 p.
  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, Vol. 45, 2011. – P. 850 – 856.
  9. Шкловский Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников // М.: Наука, 1979 – 416 с.

Поступила в редакцию 24.06.16.