ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 3 (2011) С. 656-660

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 3 (2011) P. 656-660

УДК 537.311.322

ISSN 1729-4428

В.А. Ромака[1,2], П. Рогль[3], Ю.В. Стадник[4], Е.К. Хліль[5],
Л.П. Ромака[4], С.М. Буджерак[2]

Структурні, енергетичні та електрокінетичні характеристики інтерметалічного напівпровідника *n*-TiNiSn, легованого V. I. Твердий розчин $Ti_{1-x}V_xNiSn$

[1]*Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. Підстригача НАН України, вул. Наукова, 3-б, 79060, Львів, Україна, E-mail: vromaka@polynet.lviv.ua;*
[2]*Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна;*
[3]*Інститут фізичної хімії Віденського університету, вул. Ворінгера, А-1090, Відень, Австрія;*
[4]*Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна;*
[5]*Лабораторія Нееля Національного центру наукових досліджень, ВР 166, 38042 Гренобль, Франція.*

Аналізується кристалічна та електронна структури, електрофізичні властивості інтерметалічного напівпровідника *n*-TiNiSn, легованого атомами V шляхом реалізації твердого розчину заміщення $Ti_{1-x}V_xNiSn$.

Ключові слова: кристалічна та електронна структури, напівпровідник, електропровідність.

Стаття поступила до редакції 09.01.2011; прийнята до друку 15.06.2011.

Вступ

У роботі [1] при вивченні механізмів входження атомів V у кристалічну структуру сполуки TiCoSb було показало, що атоми V ($3d^34s^2$) одночасно, у різних концентраціях, у залежності від їх кількості, займають кристалографічні позиції атомів Ti ($3d^24s^2$) та Co ($3d^74s^2$). В одному випадку, при зайнятті позиції Ti, у кристалі генеруються структурні дефекти донорної природи, а при зайнятті позиції Co – акцепторної. Тобто, реалізується механізм зміни типу домішки при уведенні одного і того ж хімічного елементу у напівпровідник, однак у різних концентраціях. Даний результат спонукав нас дослідити, чи даний механізм має місце при легуванні інтерметалічного напівпровідника *n*-TiNiSn атомами V. Домішкові атоми V уводилися у структуру сполуки TiNiSn двома способами: шляхом заміщення атомів Ti (твердий розчин $Ti_{1-x}V_xNiSn$) та атомів Ni ($3d^84s^2$) (твердий розчин $TiNi_{1-x}V_xSn$). У даній роботі ми розглянемо перший випадок – дослідимо механізм входження атомів V у структуру сполуки TiNiSn шляхом реалізації твердого розчину $Ti_{1-x}V_xNiSn$, його електронну структуру та електрофізичні властивості.

При аналізі кристалічної та електронної структур інтерметалічного напівпровідника *n*-TiNiSn була встановлена природа його «апріорного легування» донорними домішками, суть якої зводиться до часткового (до 0,5 ат.%) зайняття атомами Ni кристалографічної позиції атомів Ti, що супроводжується генеруванням у кристалі структурних дефектів донорної природи [2]. У даному контексті, при уведенні у структуру сполуки TiNiSn атомів V двома способами важливо розуміти структурні дефекти якої природи при цьому генеруються, що дозволить прогнозувати максимальні значення коефіцієнта термоелектричної потужності у термоелектричних матеріалах на основі інтерметалічного напівпровідника *n*-TiNiSn [3].

I. Дослідження кристалічної структури $Ti_{1-x}V_xNiSn$

Рентгенівський фазовий аналіз зразків $Ti_{1-x}V_xNiSn$ показав відсутність слідів сторонніх фаз на дифрактограмах окрім основної фази, яка індексується у структурному типі MgAgAs (гранецентрована кубічна гратка, просторова група $F\bar{4}3m$ (№ 216), символ Пірсона *cF*12). В упорядкованому варіанті структури $Ti_{1-x}V_xNiSn$ атоми Ti(V) займають правильну систему точок 4*a* (0, 0, 0), Ni – 4*d* (¼, ¼, ¼), а Sn – 4*c* (½, ½, ½).

Рентгеноструктурні дослідження твердого розчину $Ti_{1-x}V_xNiSn$ показали, що уведення атомів V у структуру сполуки TiNiSn супроводжується монотонним зменшенням значень періоду елементарної комірки (рис. 1). Враховуючи той факт,

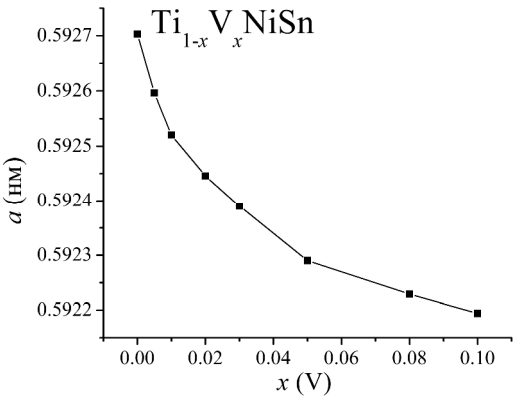

Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Ti_{1-x}V_xNiSn$.

що атомний радіус V (r_V = 0,135 нм) є меншим, ніж атомний радіус Ti (r_{Ti} = 0,145 нм), такий характер зміни значень $a(x)$ $Ti_{1-x}V_xNiSn$ дозволяє припустити, що атоми V можуть займати кристалографічну позицію Ti. Даний висновок підтверджують результати уточнення кристалічної структури $Ti_{1-x}V_xNiSn$, здійснені методом порошку [4]. Так, найменше значення брегівського фактору відповідності експериментальних досліджень та результатів розрахунку, здійснених у рамках структурного типу MgAgAs, досягається саме при зайнятті атомами V кристалографічної позиції Ti. Дослідження також показали, що уведення атомів V у структуру сполуки TiNiSn упорядковує її кристалічну структуру.

II. Дослідження розподілу густини станів $Ti_{1-x}V_xNiSn$

Розрахунок розподілу електронної густини $Ti_{1-x}V_xNiSn$ здійснено методом KKR-CPA (програма AkaiKKR [5]) для упорядкованого варіанту розташування атомів у вузлах елементарної комірки (рис. 2), що випливає із структурних досліджень. Таке часткове заміщення атомів Ti на атоми V супроводжується генеруванням у кристалі напівпровідника $Ti_{1-x}V_xNiSn$ структурних дефектів донорної природи. Враховуючи, що сполука TiNiSn є дефектною, а природа структурних дефектів має донорний характер, що зумовлює розташування рівня фермі біля зони провідності, то додаткове уведення у напівпровідник структурних дефектів донорної природи іншого походження призведе до дрейфу рівня Фермі у напрямі зони провідності з наступним її перетином [6]. Розрахунки показують, що при найменшій в експерименті концентрації донорної домішки V, що відповідає складу $Ti_{1-x}V_xNiSn$,

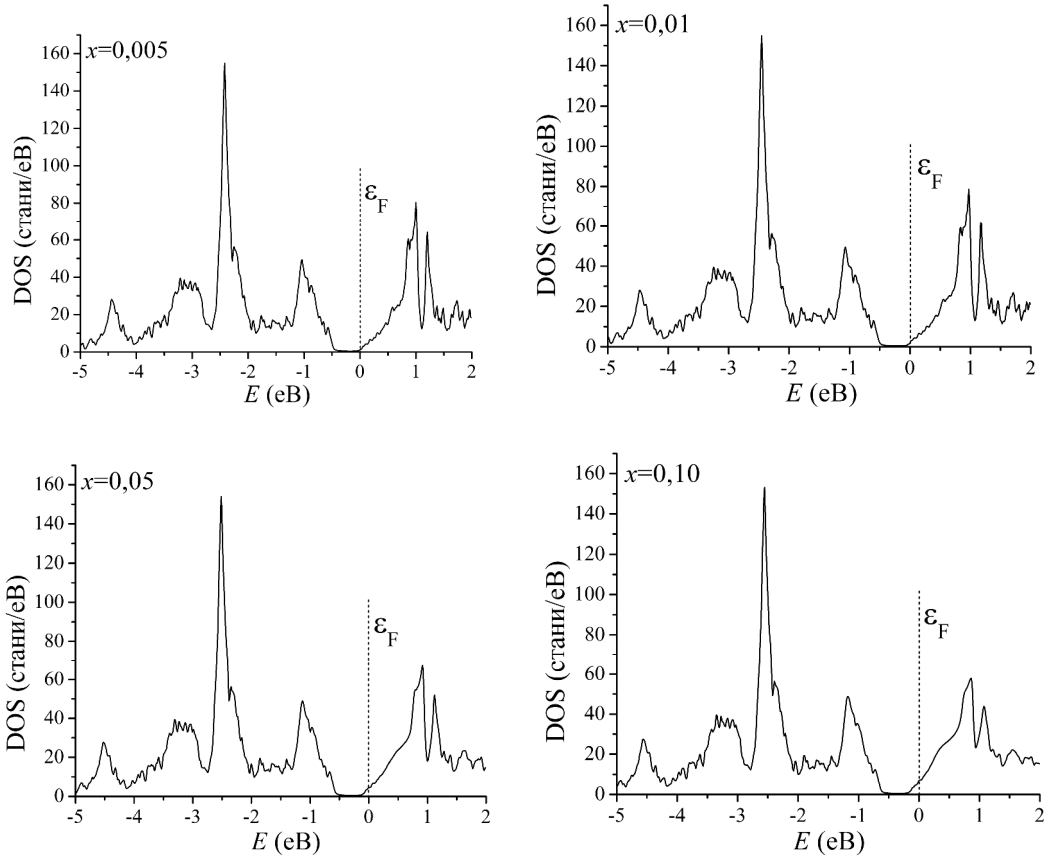

Рис. 2. Розподіл електронної густини DOS $Ti_{1-x}V_xNiSn$ для упорядкованого варіанту кристалічної структури сполуки TiNiSn.

$x = 0{,}005$, рівень Фермі перетне рівень протікання зони провідності.

Наступні концентрації домішки V зумовлюють збільшення концентрації вільних електронів у напівпровіднику, а рівень Фермі дрейфує по зоні провідності. Можемо прогнозувати, що вже у напівпровіднику $Ti_{1-x}V_xNiSn$, $x = 0{,}005$, температурна залежність питомого електроопору буде нагадувати таку для металів – значення питомого опору будуть збільшуватися при зростанні температури. Зрозуміло, що знак коефіцієнта термо-ЕРС такого сильно легованого напівпровідника $Ti_{1-x}V_xNiSn$ буде від'ємним і буде зменшуватися при збільшенні вмісту атомів V.

III. Дослідження електрофізичних властивостей $Ti_{1-x}V_xNiSn$

Дослідження поведінки питомого електроопору (рис. 3 та 4) та коефіцієнту термо-ЕРС (рис. 5 та 6) $Ti_{1-x}V_xNiSn$ показало повну узгодженість із висновками, зробленими на основі результатів розрахунку електронної структури напівпровідникового твердого розчину (рис. 2). Як можемо бачити з рис. 3, значення електроопору практично лінійно збільшуються із збільшенням

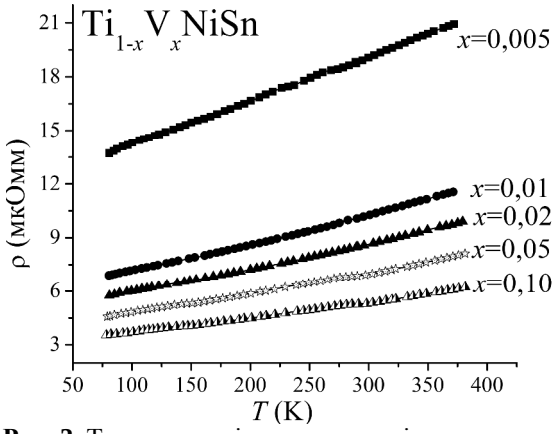

Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору $r(T)$ $Ti_{1-x}V_xNiSn$.

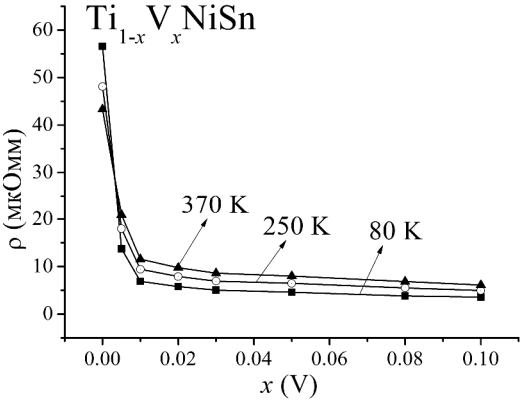

Рис. 4. Зміна значень питомого електроопору $r(x)$ $Ti_{1-x}V_xNiSn$ при різних температурах.

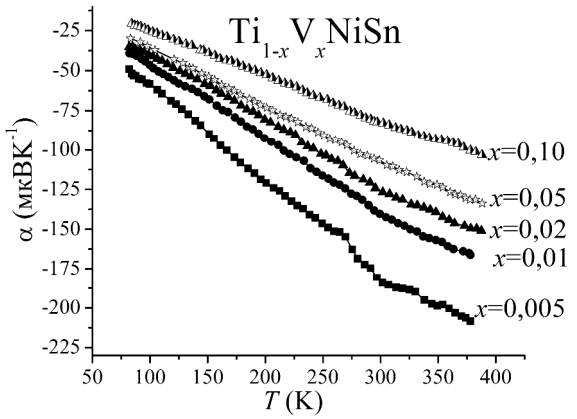

Рис. 5. Температурні залежності коефіцієнта термо-ЕРС $a(T)$ $Ti_{1-x}V_xNiSn$.

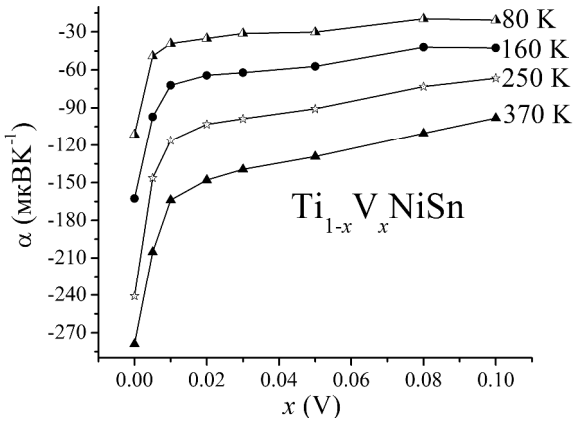

Рис. 6. Зміна значень коефіцієнта термо-ЕРС $a(x)$ $Ti_{1-x}V_xNiSn$ при різних температурах.

температури для кожного складу $Ti_{1-x}V_xNiSn$. Такий характер зміни значень $r(T)$ говорить про те, що вже при найменших концентраціях домішки V, що відповідає складу твердого розчину $Ti_{1-x}V_xNiSn$, $x = 0{,}005$, рівень Фермі перетнув рівень протікання зони провідності – відбувся перехід провідності діелектрик-метал, а вільні електрони повністю визначають електропровідність такого сильно легованого напівпровідника. Результати зміни значень питомого електроопору $\rho(x)$ $Ti_{1-x}V_xNiSn$ при різних температурах (рис. 4) показують, що залежностях $\rho(x)$ можна виділити кілька характерних ділянок: $0 \le x \le 0{,}01$ та $x \ge 0{,}01$. На першій ділянці концентрацій домішки V має місце стрімке зменшення значень питомого електроопору, що ми пов'язуємо із стрімким збільшенням концентрації вільних електронів при перетині рівнів Фермі та протікання зони провідності. На другій ділянці, коли рівень Фермі дрейфує по зоні провідності, також відбувається збільшення концентрації вільних електронів, однак відносна зміна значень питомого електроопору є набагато меншою, ніж на першій ділянці.

Необхідно також відзначити наступне. Оскільки нелегований атомами V напівпровідник *n*-TiNiSn містить домішковий донорний рівень (зону), утворений дефектами донорної природи при частковому зайнятті атомами Ni кристалографічної позиції Ti, то упорядкування кристалічної структури сполуки TiNiSn при уведенні атомів V супроводжується витісненням атомів Ni з позиції Ti. Це означає, що концентрація донорних домішок, пов'язаних із атомами Ni у позиції Ti, буде зменшуватися. Однак, одночасно буде утворений інший домішковий донорний рівень (зона), пов'язаний із атомами V у тій же кристалографічній позиції Ti, а концентрація цих донорних домішок буде зростати при збільшенні числа уведених атомів V. Оскільки електрони є основними носіями електричного струму такого сильно легованого напівпровідника, значення коефіцієнту термо-ЕРС будуть від'ємними. На залежностях $a(x)$ $Ti_{1-x}V_xNiSn$ також можемо виділити ті самі дві концентраційні ділянки, що і на залежностях $r(x)$, пов'язані із входженням рівня Фермі у зону провідності сильно легованого напівпровідника. Отриманий результат встановлює умови отримання термоелектричних та термометричних матеріалів $Ti_{1-x}V_xNiSn$ з однозначними залежностями, що зумовлено упорядкуванням кристалічної структури, та максимальними значеннями термо-ЕРС і електроопору, визначає фактори контрольованого впливу на глибину залягання рівня Фермі.

IV. Дослідження коефіцієнту термоелектричної потужності $Ti_{1-x}V_xNiSn$

У напівпровідниковому твердому розчині $Ti_{1-x}V_xNiSn$ з усією повнотою проявляється критерій досягнення максимальних значень коефіцієнта термоелектричної потужності Z^* ($Z^* = \alpha^2/\rho$, де a - коефіцієнт термо-ЕРС, r - електроопір) [3]. На рис. 7 представлена залежність $Z^*(x)$, з якої можемо бачити, що значення коефіцієнту термоелектричної потужності у напівпровідниковому твердому розчині $Ti_{1-x}V_xNiSn$ є більшими, ніж у нелегованому напівпровіднику *n*-TiNiSn. З рис. 7 також випливає, що при перетині рівнів Фермі та

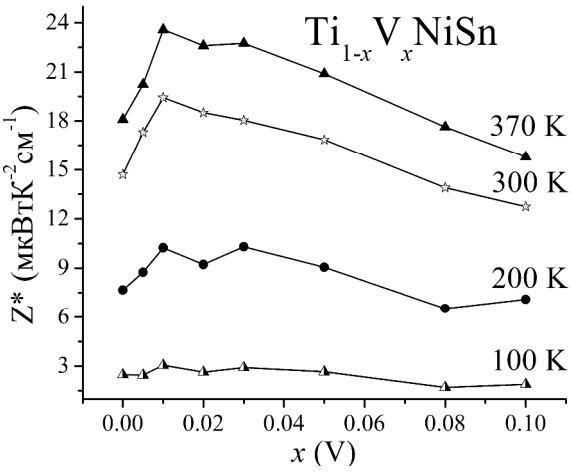

Рис. 7. Зміна значень коефіцієнта термоелектричної потужності $Z^*(x)$ $Ti_{1-x}V_xNiSn$.

протікання зони провідності, коли ще високими є значення коефіцієнту термо-ЕРС і вже високими стали значення питомої електропровідності $Ti_{1-x}V_xNiSn$, на залежностях $Z^*(x)$ мають місце екстремуми при всіх досліджених температурах.

Висновки

На основі наведених результатів можемо стверджувати, що отриманий твердий розчин $Ti_{1x}V_xNiSn$ є перспективним термоелектричним матеріалом і за своїми характеристиками, зокрема, значеннями Z^* при $x \approx 0{,}01$, переважає такі у *n*-TiNiSn. Крім того, значення $Z^*(T)$ лише збільшуються з ростом температури.

Робота виконана в рамках грантів Національної академії наук України (№ 0106U000594) та Міністерства освіти і науки України (№ 0109U002069, № 0109U001151).

Ромака В.А. - д.т.н., професор, ст.н.сп.;
Рогль Петер (Rogl Peter) - директор Інституту професор;
Стадник Ю.В. - к.х.н., п. н.с.;
Хліль Ель Кібір (Hlil El Kibir) – доктор фізики, професор;
Ромака Л.П. – к.х.н., п.н.с.;
Буджерак С.М. – аспірант.

[1] В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, Л.Г. Аксельруд, В.В. Ромака, D. Fruchart, P. Rogl, В.Н. Давыдов, Ю.К. Гореленко. Механизм локальной аморфизации сильно легированного интерметаллического полупроводника Ti1-xVxCoSb // *ФТП*, 42 (7), с. 769-776 (2008).

[2] В.А. Ромака. Фізичні засади розроблення термометричних елементів на основі інтерметалічних напівпровідників: *Автореферат дис. доктора техн. наук* // Національний університет "Львівська політехніка", Львів, - 37 С. 2008.

[3] В.А. Ромака, Д. Фрушарт, Ю.В. Стадник, Я. Тобола, Ю.К. Гореленко, М.Г. Шеляпина, Л.П. Ромака, В.Ф. Чекурин. Условия достижения максимальных значений коэффициента термоэлектрической мощности в интерметаллических полупроводниках структурного типа MgAgAs // *ФТП*, **40**(11), с. 1309-1315 (2006).

[4] L.G. Akselrud, Yu.N. Grin, P.Yu. Zavalii, V.K. Pecharsky, V.S. Fundamenskii. CSD - universal program package for single crystal or powder structure data treatment // *12 Eur. Crystallogr. Meeting / Coll. Abstr.* – **3**., p. 155, Moskow: Nauka (1989).

[5] H. Akai Fast Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation and itsapplication to FCC Ni-Fe systems // *Journ. Phys.: Condens. Matter.*, **43,** pp. 8045-8064 (1989).

[6] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников.* Наука, М., 416 с. (1979).

V.A. Romaka[1,2], P. Rogl[3], Yu. Stadnyk[4], E.K. Hlil[5], L.P. Romaka[4], S.M. Budgerak[2]

Structural, Electron Energy and Electrokinetic Characteristics of *N*-tinisn Intermetallic Semiconductor, Doped by V I. $Ti_{1-x}V_xNiSn$ Solid Solution

[1]*Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics, Nat. Acad. Sci. of Ukraine, 3b Naukova Str., Lviv 79060, Ukraine;*
[2]*National University "Lvivska Politechnika", 12 Bandera Str., Lviv 79013, Ukraine;*
[3]*Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, 42 Währingerstr., A-1090 Wien, Austria;*
[4]*Ivan Franko Lviv National University, 6 Kyryl and Mefodii Str., Lviv 79005, Ukraine;*
[5]*Laboratoire de Neel, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France.*

Crystal and electronic structures, electrophysical properties of n-TiNiSn intermetallic semiconductor, doped by V atoms at realization of TiNi1-xVxSn solid solution, were analyzed.

Keywords: crystal and electronic structures, semiconductor, electroconduction.