

УДК 621.315.592

ДОСЛІДЖЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$

Ю. В. Стадник¹, Л. П. Ромака¹, В. А. Ромака²,
В. Я. Крайовський², А. М. Горинь¹, М. В. Рокоманюк²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

²Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: lyubov.romaka@gmail.com

Досліджено кристалічну та електронну структури, кінетичні та енергетичні характеристики напівпровідникового твердого розчину $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ у діапазонах: $T=80\text{--}400\text{ K}$, $x=0,01\text{--}0,10$. Моделювання електронної структури $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ спрогнозували, а експериментальні дослідження підтвердили механізм генерування структурних дефектів акцепторної природи під час заміщення атомів Ni на Rh. Експериментально визначено, що для забезпечення стійкості структури та принципу електронейтральності у $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ одночасно генеруються структурні дефекти акцепторної і донорної природи, концентрація яких росте за збільшення вмісту атомів Rh. Показано, що досліджений напівпровідниковий твердий розчин $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

Ключові слова: кристалічна та електронна структури, рівень Фермі, структурний дефект.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6101.114>

1. Вступ

Відомо, що термоелектричні матеріали на основі фаз напів-Гейслера ZrNiSn , HfNiSn та TiNiSn володіють високими значеннями термоелектричної добротності Z , стабільними характеристиками у широкому температурному діапазоні [1], а значення ZT відповідають кращим показникам телуридів, клатратів та скутерудитів [2–4]. Оптимізація характеристик матеріалів на основі згаданих напівпровідникових сполук відбувається шляхом сильного легування донорними і/або акцепторними домішками, а самі матеріали є сильно легованими і сильно компенсованими напівпровідниками (СЛСКН) [5].

З метою пошуку нових термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну досліджено особливості механізмів електропровідності термоелектричного матеріалу $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$.

Попередні дослідження напівпровідникових твердих розчинів $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ та $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ виявили [6, 7], що експериментально визначена донорна природа дефектів у сполуках HfNiSn та ZrNiSn (“апріорне легування”) [1] спричинена двома особливостями їхньої структури:

- a) неупорядкованістю кристалічної структури сполук (СТ MgAgAs , ПГ $F-43m$ [8]), зумовленої частковим ($\sim 1\%$) заповненням атомами Ni позиції $4a$ атомів Hf/Zr , що генерує структурні дефекти донорної природи (у Ni більше d -електронів, ніж у атомів Hf та Zr). Це призводить до появи у забороненій зоні n - HfNiSn та n - ZrNiSn домішкового донорного рівня (зони) ε_D^1 , що лежить поблизу зони провідності ε_C .
- б) наявністю у кристалічній структурі тетраедричних пустот ($\sim 24\%$ об'єму структури), які частково заповнюються атомами Ni , що генерує структурні дефекти донорної природи та веде до появи у забороненій зоні домішкового донорного рівня ε_D^2 .

Автори [6, 7] показали, що за утворення твердих розчинів $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ та $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ енергетично доцільним є зайняття атомами Rh ($4d^85s^1$) кристалографічної позиції $4c$ атомів Ni ($3d^84s^2$), що генерує структурні дефекти акцепторної природи (у Ni більше s -електронів) та акумулювання частини атомів Ni у тетраедричних пустотах структури (генерування донорів).

Наведені нижче результати дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ дадуть можливість, з одного боку, виявити механізми електропровідності для визначення умов синтезу термоелектричних матеріалів з максимальними значеннями термоелектричної добротності, з іншого, – простежити відповідність отриманих результатів з такими для споріднених твердих розчинів $\text{HfNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ та $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$.

2. Матеріали та методика експерименту

Зразки твердого розчину $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ ($x=0,01-0,10$) синтезовано шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів в електродуговій печі в інертній атмосфері з наступним гомогенізуючим відпалюванням упродовж 720 год за температури 1073 К. Масиви дифракційних даних отримано з використанням дифрактометра Guinier-Huber image plate system ($\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання). Структурні характеристики розраховано за допомогою програми Fullprof [9]. Хімічний та фазовий склад зразків контролювали мікрозондовим аналізатором (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Електронна структура розрахована методом ККР у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [10] з використанням обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi–Janak–Williams [11]. Вимірювання температурних залежностей питомого електроопору (ρ) та коефіцієнта термо-ерс (α) стосовно міді зразків $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ проводили в інтервалі температур $T=80-400$ К.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ включно до складу $x=0-0,10$ визначив їхню відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали відсутність слідів сторонніх фаз на дифрактограмах, крім основної фази, яка індексується у структурному типі MgAgAs [8].

Результати мікрозондового аналізу сплавів твердого розчину $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ наведено у таблиці, фотографії мікрошліфів – на рис. 1. Ураховуючи більший атомний радіус Rh ($r_{\text{Rh}}=0,134$ нм) порівняно з Ni ($r_{\text{Ni}}=0,124$ нм), логічним є монотонне збільшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ (рис. 2, *a*). Однак за концентрацій $x>0,07$ на залежності $a(x)$ з'являється максимум, а значення періоду $a(x)$ мало змінюються. Така поведінка періоду $a(x)$ $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ може свідчити, що концентрація $x\approx 0,07$ є крайньою у твердому розчині заміщення.

Фазовий склад сплавів твердого розчину $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ за результатами ЕДРС
Phase composition and EPMA data alloys of $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ solid solution

Вихідний склад сплавів, ат. %	Склад сплавів, ат. %, згідно з ЕДРС
$\text{Ti}_{33,33}\text{Ni}_{33,00}\text{Rh}_{0,33}\text{Sn}_{33,33}$	$\text{Ti}_{33,17}\text{Ni}_{32,97}\text{Rh}_{0,30}\text{Sn}_{33,56}$
$\text{Ti}_{33,33}\text{Ni}_{32,67}\text{Rh}_{0,66}\text{Sn}_{33,33}$	$\text{Ti}_{33,29}\text{Ni}_{32,53}\text{Rh}_{0,61}\text{Sn}_{33,57}$
$\text{Ti}_{33,33}\text{Ni}_{32,01}\text{Rh}_{1,32}\text{Sn}_{33,33}$	$\text{Ti}_{33,08}\text{Ni}_{32,12}\text{Rh}_{1,27}\text{Sn}_{33,53}$
$\text{Ti}_{33,33}\text{Ni}_{31,68}\text{Rh}_{1,65}\text{Sn}_{33,33}$	$\text{Ti}_{32,79}\text{Ni}_{31,28}\text{Rh}_{1,54}\text{Sn}_{34,39}$
$\text{Ti}_{33,33}\text{Ni}_{31,02}\text{Rh}_{2,31}\text{Sn}_{33,33}$	$\text{Ti}_{33,37}\text{Ni}_{31,12}\text{Rh}_{2,23}\text{Sn}_{33,28}$

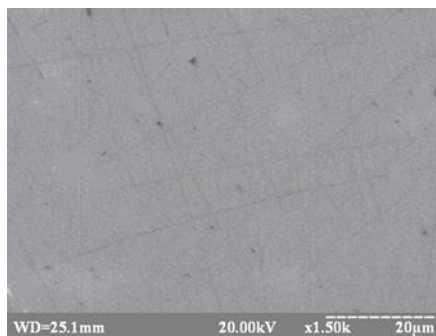
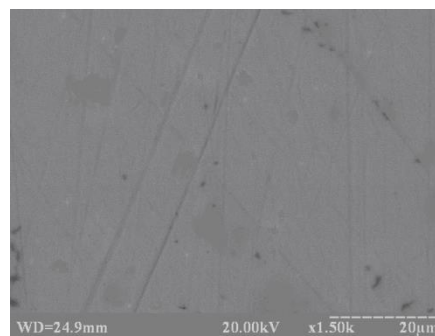
*a**b*

Рис. 1. Фотографії мікрошліфів сплавів:

a – $\text{Ti}_{33,33}\text{Ni}_{33,00}\text{Rh}_{0,33}\text{Sn}_{33,33}$; *b* – $\text{Ti}_{33,33}\text{Ni}_{31,68}\text{Rh}_{1,65}\text{Sn}_{33,33}$

Fig. 1. Electron microphotographs of the alloys:

a – $\text{Ti}_{33,33}\text{Ni}_{33,00}\text{Rh}_{0,33}\text{Sn}_{33,33}$; *b* – $\text{Ti}_{33,33}\text{Ni}_{31,68}\text{Rh}_{1,65}\text{Sn}_{33,33}$

Свою чергою, наявність твердого розчину заміщення $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ у діапазоні концентрацій $0\leq x\leq 0,07$ є свідченням того, що у кристалі генеруються структурні дефекти акцепторної природи, а в забороненій зоні напівпровідника з'явиться домішковий акцепторний рівень (зона) ε_A^1 .

Беручи до уваги незначну концентрацію домішкових атомів Rh, розчинених у матриці сполуки TiNiSn , нам не вдалося під час структурних досліджень зафіксувати будь-які інші структурні зміни, наприклад, зайняття атомами Rh інших кристаліграфічних позицій або вакансій у структурі сполуки.

Для моделювання поведінки рівня Фермі ε_F , ширини забороненої зони ε_g та кінетичних характеристик $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ проведено розрахунок розподілу густини електронних станів (DOS) (рис. 2, *b*). Оскільки згідно з попередніми дослідженнями з'ясовано, що за легування домішковими атомами вихідних фаз пів-Гейслера (TiNiSn , ZrNiSn , HfNiSn) структура впорядковується у межах СТ MgAgAs [8], розрахунок DOS для $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ проведено для впорядкованого варіанта структури.

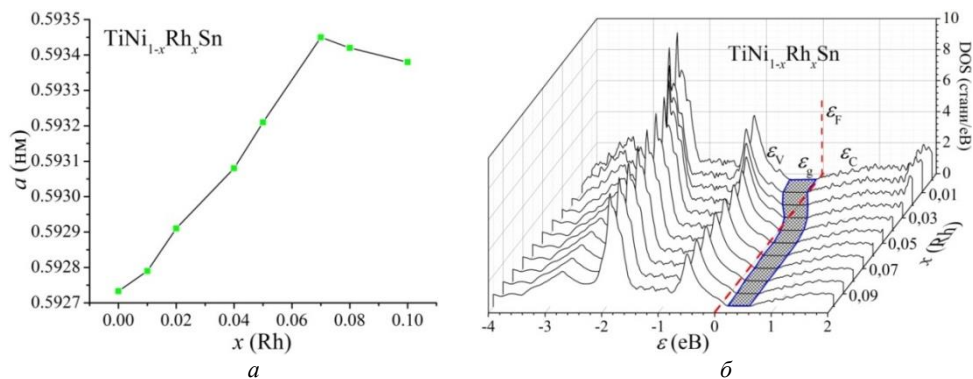


Рис. 2. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ (а) та розподілу густини електронних станів DOS (б) твердого розчину $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$
 Fig. 2. Variation of unit cell parameter $a(x)$ (a) and distribution of density of electronic states DOS (b) for $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ solid solution

Як бачимо з рис. 2, б, у напівпровіднику n - TiNiSn рівень Фермі ϵ_F (пунктирна лінія) розташований поблизу зони провідності ϵ_C , а вільні електрони є основними носіями струму. Під час експериментальних вимірювань значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ n - TiNiSn будуть від'ємними за усіх температур. Легування n - TiNiSn найменш досяжними в експерименті концентраціями акцепторної домішки Rh призведе до дрейфу рівня Фермі ϵ_F від зони провідності ϵ_C через заборонену зону ϵ_g , середину якої перетне за $x \approx 0,02$, до валентної зони ϵ_V . Перетин рівнем Фермі ϵ_F середини забороненої зони ϵ_g та наближення до рівня протікання валентної зони ϵ_V зумовить зміну типу основних носіїв струму, якими тепер будуть вільні дірки. В експерименті це проявиться зміною знаку коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ з від'ємного на додатний. За концентрації $x \approx 0,04$ рівень Фермі ϵ_F перетне рівень протікання валентної зони ϵ_V : відбудеться перехід провідності діелектрик-метал [5], що приведе до металізації провідності та зникнення високотемпературних активаційних ділянок на температурних залежностях питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$.

Отже, результати моделювання електронної структури твердого розчину $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, виконані для впорядкованого варіанта кристалічної структури (СТ MgAgAs [8]), підтверджують прогнозовану акцепторну природу генерованих структурних дефектів.

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ наведено на рис. 3–5. Залежності $\ln(\rho(1/T))$ $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ апроксимуються за допомогою відомого співвідношення [5]:

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp\left(-\frac{\epsilon_1^\rho}{k_B T}\right) + \rho_3^{-1} \exp\left(-\frac{\epsilon_3^\rho}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму ϵ_1^ρ з рівня Фермі на рівень протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність по домішкових донорних станах ϵ_3^ρ з енергіями, близькими до рівня Фермі ϵ_F . Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ можна описати відомим виразом [5]:

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

де γ – параметр, що залежить від природи розсіювання. З високотемпературної ділянки залежності $\alpha(1/T)$ обчислено значення енергії активації ε_1^a , які, як показано в [1], пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій, а з низькотемпературної – значення енергії активації ε_3^a , які пропорційні амплітуді модуляції дрібномасштабної флуктуації СЛСКН [1, 5].

Легування n -TiNiSn найменшою концентрацією акцепторної домішки Rh, $x=0,01$, приводить до стрімкого збільшення значень питомого опору. Наявність високотемпературної активаційної ділянки на температурній залежності питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ TiNi_{0,99}Rh_{0,01}Sn свідчить про розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g напівпровідника. Додатні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ за температур $95\text{ K} < T \leq 280\text{ K}$ свідчать про його положення поблизу валентної зони ε_V (рис. 3, б, 4). Однак у зразку TiNi_{0,99}Rh_{0,01}Sn на залежності $\ln(\rho(1/T))$ (рис. 3, а, крива 1) немає низькотемпературної активаційної ділянки, яка існує у напівпровідниках за наявності стрибкового механізму ε_3^p провідності. Відомо, що енергія активації стрибкової провідності ε_3^p показує ступінь заповнення електронами дрібномасштабної флуктуації. Як тільки електрони заповнюють дрібномасштабні флуктуації, активації електронів між потенціальними ямами не буде: на залежності питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ не буде низькотемпературної активаційної ділянки.

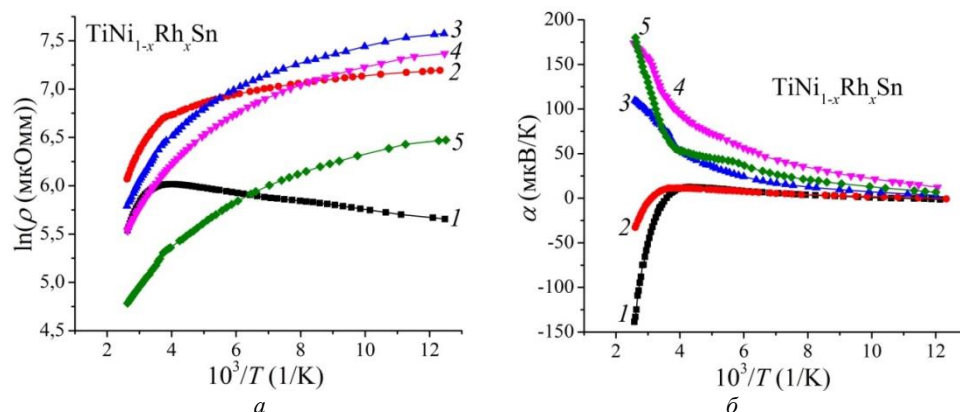


Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (б) TiNi_{1-x}Rh_xSn: 1 – $x=0,01$; 2 – $x=0,02$; 3 – $x=0,04$; 4 – $x=0,05$; 5 – $x=0,07$
Fig. 3. Temperature dependences of electric resistivity $\ln(\rho(1/T))$ (a) and thermopower coefficient $\alpha(1/T)$ (b) for TiNi_{1-x}Rh_xSn: 1 – $x=0.01$; 2 – $x=0.02$; 3 – $x=0.04$; 4 – $x=0.05$; 5 – $x=0.07$

У n -TiNiSn за низьких температур також немає низькотемпературної стрибкової провідності ε_3^p , що зумовлено “априорним легуванням” напівпровідника і наявністю у кристалі щонайменше двох джерел донорів [1]. Цікавою є поведінка коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ TiNi_{0,99}Rh_{0,01}Sn (рис. 3, б, 4). За низьких температур, $T < 95\text{ K}$, знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ є від’ємним, що свідчить про електрони як основні носії струму. Очевидно, що в TiNi_{0,99}Rh_{0,01}Sn за низьких температур ($T < 95\text{ K}$) залишається ще значна кількість донорів, що приводить до перекриття хвильових функцій електронів домішкових станів поблизу рівня Фермі ε_F і, як наслідок, до відсутності стрибкового механізму ε_3^p провідності. Про наявність у TiNi_{0,99}Rh_{0,01}Sn

значної кількості донорів також свідчать від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ за $T < 95$ К. З підвищенням температури за $T \approx 95$ К відбувається інверсія знаку коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ і тепер дірки є основними носіями струму. Однак за ще вищих температур, $T \geq 280$ К, знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ знову стає від'ємним (рис. 3, б, 4).

Тобто, у напівпровіднику $\text{TiNi}_{0,99}\text{Rh}_{0,01}\text{Sn}$ за різних температур співвідношення концентрацій іонізованих акцепторів та донорів є різним: за температур $T < 95$ К кількість іонізованих донорів переважає кількість акцепторів, у діапазоні температур $95 \leq T < 280$ число іонізованих акцепторів є більшим, ніж донорів, а за $T \geq 280$ К у кристалі знову більше іонізованих донорів.

За концентрації акцепторної домішки Rh, $x=0,02$, перша інверсія знаку коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ з від'ємного на додатний відбувається за нижчої температури ($T \approx 85$ К), ніж у випадку концентрації домішкових атомів $x=0,01$, а за температур $T \geq 322$ К знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ знову стає від'ємним.

Що є причиною такої поведінки $\alpha(T,x)$ $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ у діапазоні концентрацій $0 < x \leq 0,02$?

Як і у випадку сполук HfNiSn та ZrNiSn , “априорне легування” сполуки TiNiSn викликано двома особливостями її кристалічної структури, що породжує два донорні рівні (зони) з різною глибиною залягання:

- донорний рівень (зона) ε_D^1 виникає унаслідок неупорядкованості структури сполуки TiNiSn (часткове, до ~ 1 %, зайняття атомами Ni позиції 4a атомів Ti), що генерує структурні дефекти донорної природи;
- донорний рівень ε_D^2 з'являється під час зайняття атомами Ni тетраедричних пустот структури, що також генерує структурні дефекти донорної природи.

Легування n - TiNiSn акцепторною домішкою Rh, $x=0,01$, веде до появи у кристалі структурних дефектів акцепторної природи та домішкового акцепторного рівня ε_A^1 . За низьких температур, $T < 95$ К, енергії недостатньо для іонізації акцепторів і електрони є основними носіями струму. За вищої температури, $T \geq 95$, К вільні електрони, породжені дрібними донорами ε_D^1 , “виморожуються” на домішкові акцепторні рівні ε_A^1 , основними носіями стають вільні дірки, а напівпровідник $\text{TiNi}_{0,99}\text{Rh}_{0,01}\text{Sn}$ стає сильно легованим та сильно компенсованим. Однак за температур $T \geq 280$ К відбувається іонізація донорних рівнів ε_D^2 , які є джерелом вільних електронів, що веде до чергової зміни знаку коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ з додатного на від'ємний. За такою ж логікою відбувається подвійна зміна знаку коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ у зразку $\text{TiNi}_{0,92}\text{Rh}_{0,02}\text{Sn}$. Більша концентрація акцепторних домішок приводить до того, що потрібно менші температури ($T \approx 85$ К), щоб “виморозити” електрони із зони провідності ε_C , породжені дрібними донорами ε_D^1 , на домішкові акцепторні рівні ε_A^1 . Оскільки напівпровідник $\text{TiNi}_{0,92}\text{Rh}_{0,02}\text{Sn}$ містить більшу концентрацію акцепторів, то потрібні вищі температури ($T \geq 322$ К), щоб іонізувати донорні стани ε_D^2 та зайняти більшу кількість акцепторних станів ε_A^1 , а також активувати електрони у зону провідності ε_C .

Проведений аналіз показує, що генеровані у напівпровіднику домішкові акцепторні рівні ε_A^1 є глибшими, ніж наявний донорний рівень (зона) ε_D^1 . Натомість донорний рівень ε_D^2 розташований глибоко у забороненій зоні ε_g напівпровідника, оскільки для його іонізації потрібні вищі температури.

За всіх вищих концентрацій акцепторної домішки Rh, $0,02 < x \leq 0,07$, та усіх температур знак коефіцієнта був додатним, а на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ наявні як високотемпературні, так і низькотемпературні активаційні ділянки, що свідчить про розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g напівпровідника поблизу рівня протікання валентної зони ε_V .

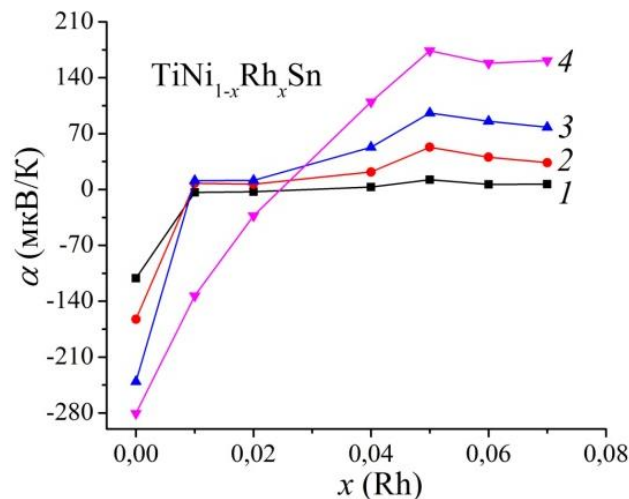


Рис. 4. Зміна значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ за різних температур:
1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К

Fig. 3. Variation of thermopower coefficient $\alpha(x)$ for $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ at different temperatures:
1 – 80 K; 2 – 160 K; 3 – 250 K; 4 – 380 K

Цей результат не узгоджується з результатами моделювання електронної структури $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ (рис. 2, б), які прогнозували за концентрацій $x \approx 0,04$ перетин рівнів Фермі ε_F та протікання валентної зони ε_V , що означає металізацію провідності. З такої поведінки залежностей $\ln(\rho(1/T))$ $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$, $0,01 < x \leq 0,07$, випливає, що за генерування структурних дефектів акцепторної природи під час зайняття атомами Rh кристалографічної позиції 4c атомів Ni у структурі сполуки одночасно генеруються донори, які компенсують акцептори, залишаючи рівень Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g .

Висновок, що в $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ глибина залягання щодо країв зон неперервних енергій акцепторних рівнів ε_A^1 є більшою, ніж донорних рівнів, підтверджують результати зміни значень питомого опору $\rho(x, T)$ $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ за різних температур (рис. 5).

Ріст залежності $\rho(x, T)$ $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ демонструє процес компенсації наявних у кристалі донорів генерованими акцепторами, а екстремум цієї залежності досягають за максимальної компенсації напівпровідника. Так, за температури $T=80$ К потрібно увести у $n\text{-TiNiSn}$ гігантську концентрацію акцепторів ($x=0,04$), щоб іонізувати та компенсувати наявні у кристалі донори. За вищих температур екстремуми на залежностях $\rho(x, T)$ $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ досягають за менших концентрацій акцепторів. Це означає, що для іонізації акцепторів у $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ потрібні вищі температури, ніж для іонізації донорів, що свідчить про різну глибину їхнього залягання у забороненій зоні напівпровідника.

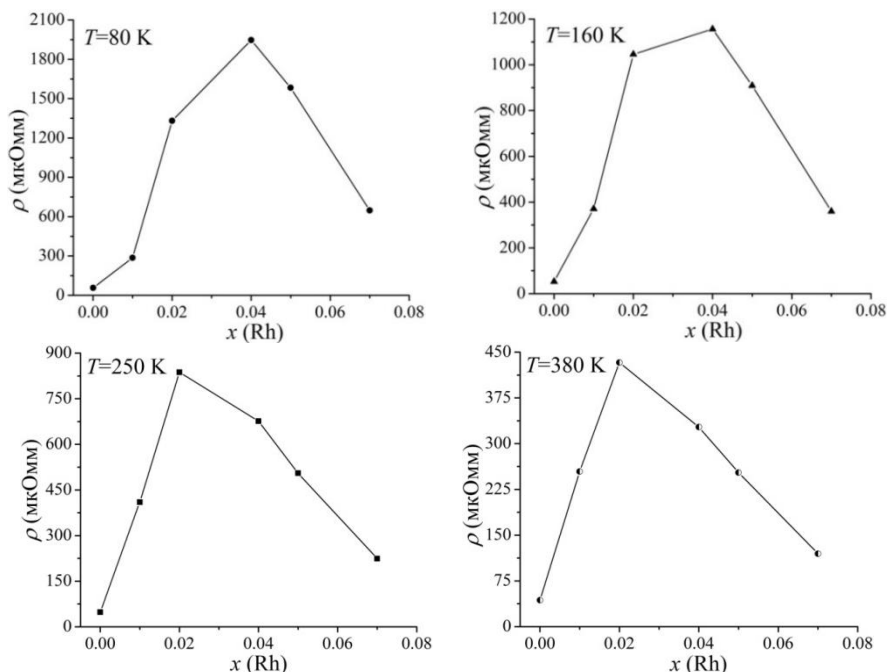


Рис. 5. Зміна значень питомого опору $\rho(x)$ $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ за різних температур
 Fig. 5. Variation of electric resistivity $\rho(x)$ for $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ at different temperatures

Свідченням того, що легування n - TiNiSn атомами Rh генерує у кристали акцептори, є характер дрейфу рівня Фермі ε_F (рис. 6). Уведення у напівпровідник найменших концентрацій домішки розташовує рівень Фермі ε_F на відстані $\varepsilon_1^p(x=0,01)=71,2$ меВ від рівня протікання зони провідності ε_C (знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ за високих температур є від'ємним). Збільшення концентрації акцепторної домішки Rh ще більше віддалило рівень Фермі ε_F до рівня протікання зони провідності ε_C ($\varepsilon_1^p(x=0,02)=76,1$). Однак за концентрацій $x \geq 0,04$ знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ за високих температур є додатним, а рівень Фермі ε_F наблизиться до рівня протікання валентної зони ε_V на відстань від $\varepsilon_1^p(x=0,04)=59,3$ меВ до $\varepsilon_1^p(x=0,05)=52,2$ меВ та $\varepsilon_1^p(x=0,07)=41,1$ меВ.

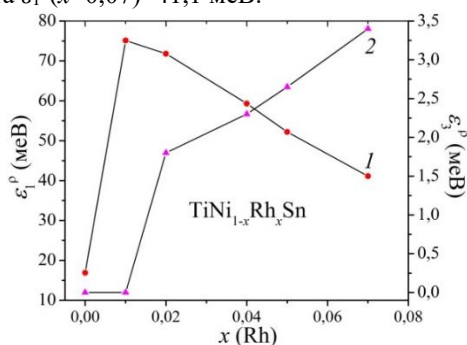


Рис. 6. Зміна значень енергій активації ε_1^p (1) та ε_3^p (2) $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$
 Fig. 6. Variation of activation energy values $\varepsilon_1^p(x)$ (1) and $\varepsilon_3^p(x)$ (2) of $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$

Характер поведінки рівня Фермі ε_F $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ (рис. 6) не узгоджується з результатами моделювання електронної структури напівпровідника (рис. 2, б). Адже згідно з розрахунками вже за концентрації $x \approx 0,04$ рівень Фермі ε_F мав перетнути рівень протікання валентної зони ε_V . Однак і за концентрації $x=0,07$ цього не відбулося.

Із лінійного характеру поведінки $\varepsilon_1^p(x)$ на ділянці концентрацій $x=0,02-0,07$ можна стверджувати, що рівень Фермі ε_F наближається до рівня протікання валентної зони зі швидкістю $\Delta\varepsilon_F/\Delta x \approx 6,1$ меВ/%Rh. Оскільки положення рівня Фермі в $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ задається співвідношенням іонізованих донорів та акцепторів, то невисока швидкість його руху свідчить, що поряд з акцепторами у напівпровіднику генеруються донори, які “гальмують” цей рух. Для $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ можливим механізмом генерування донорів є розташування атомів Ni у тетраедричних пустотах структури. Однак це питання потребує додаткових досліджень. Додатні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ показують, що кількість генерованих акцепторів усе ж переважає кількість генерованих донорів невідомого походження.

4. Висновки

Отже, на основі результатів комплексного дослідження кінетичних, енергетичних характеристик та розрахунку електронної структури $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ визначено, що для забезпечення *стійкості* структури та *принципу* електронейтральності у напівпровіднику *одночасно* генеруються як структурні дефекти акцепторної природи, так і донорної (ефективний заряд яких є протилежним), концентрація яких росте за збільшення вмісту Rh. Досліджений напівпровідниковий твердий розчин $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

Робота виконана в рамках гранту МОН України № 0118U003609.

1. Romaka V. A., Romaka V. V., Stadnyk Yu. V. Intermetallic Semiconductors: Properties and Applications. Lvivska Politehnika. Lviv, 2011 (in Ukrainian).
2. Gurth M., Rogl G., Romaka V. V., Bauer E., Rogl P. Thermoelectric high ZT half-Heusler alloys $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Hf}_y\text{NiSn}$ ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$) // Acta Mater. 2016. Vol. 104. P. 210–222. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.11.022>
3. Romaka L., Stadnyk Yu.V., Romaka V.A., Horyn A.M. Features of Structural, Electrokinetic and Energy State Characteristics of $\text{V}_{x+y}\text{Co}_{1-y}\text{Sb}_3$ // Phys. Chem. Solid State. 2017. Vol. 15(3). P. 328–332.
4. Carlini R., Fanciulli C., Boulet P., Record M. C., Romaka V. V., Rogl P.-F. Skutterudites for Thermoelectric Applications: Properties, Synthesis and Modeling. In Alloys and Intermetallic Compounds, ed. by Artini C. (London-NY, Taylor & Francis Group. 2017. P. 324–356) [International Standard Book Number-13: 978-1-4987-4143-9 (Hardback)].
5. Shklovskii B. I., Efros A. L. Electronic Properties of Doped Semiconductors, Springer. New York, 1984.

6. Romaka V. A., Rogl P., Stadnyk Yu. V., Romaka V. V., Hlil E. K., Krajovski V. Ya., Horyn A. M. Features of Conduction Mechanisms in *n*-HfNiSn Semiconductor Heavily Doped with a Rh Acceptor Impurity // *Semiconductors*. 2013. Vol. 47(9). P. 1145–1152.
7. Romaka V. A., Romaka L. P., Rogl P.-F., Romaka V. V., Stadnyk Yu. V., Horyn A. M., Opirskyy I. R. Features of electrical conductivity mechanisms of $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ thermoelectric material // *J. Thermoelectricity*. 2017. No. 5. P. 24–41.
8. Romaka V. V., Romaka L. P., Krayovskyy V. Ya., Stadnyk Yu. V. Stannides of rare earth and transition metals. Lvivska Politekhnik. Lviv, 2015 (in Ukrainian).
9. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // *Mater. Sci. Forum*. 2001. Vol. 378–381. P. 118–123.
10. Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G. G. First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys // *Phys. Rev. B*. 1995. Vol. 52(1). P. 188–209. DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.188>
11. Moruzzi V. L., Janak J. F., Williams A. R. Calculated electronic properties of metals. NY: Pergamon Press, 1978. 348 p.

INVESTIGATION OF $TiNi_{1-x}Rh_xSn$ SEMICONDUCTING SOLID SOLUTION

Yu. V. Stadnyk¹, L. P. Romaka¹, V. A. Romaka², V. Ya. Krayovskyy²,
A. M. Horyn¹, M. V. Rokomanuk²

¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;

²National University “Lvivska Politechnika”,
S. Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine
e-mail: lyubov.romaka@gmail.com

The samples of the $TiNi_{1-x}Rh_xSn$ solid solution ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.05, 0.07$ and 0.10) were synthesized in an electric arc furnace. Homogenizing annealing was carried out at 1073 K for 720 hours. X-ray diffraction analysis was performed using the diffractometer Guinier-Huber image plate system, $CuK\alpha_1$ radiation. Structural characteristics are calculated using Fullprof program package. The electronic structure of $TiNi_{1-x}Rh_xSn$ solid solution was calculated by Korringa–Kohn–Rostoker (KKR) method in the coherent potential (CPA) and local density (LDA) approximations. The temperature and concentration dependences of the electrical resistivity and thermopower relative to copper of the samples were measured in the temperature range 80–400 K.

X-ray phase and structural analyses revealed the absence of traces of foreign phases on the diffraction patterns of $TiNi_{1-x}Rh_xSn$ samples except for the main phase, which is indexed in the structural type of $MgAgAs$. The increase of Rh concentration in the solid solution leads to a logical increase of the unit cell parameter (the atomic radius Rh is larger than the atomic radius Ni). However, at concentrations, $x > 0.07$, the maximum in the dependence $a(x)$ appears and the values of $a(x)$ change insignificantly. Such behavior of the parameter $a(x)$ of $TiNi_{1-x}Rh_xSn$ could indicate that the concentration $x \approx 0.07$ is a limit of the substitutional solid solution.

Modeling of the electronic structure of $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ predicted, and experimental studies confirmed the mechanism of generating structural defects of the acceptor nature in the crystal upon substitution of Ni atoms by Rh ones. It was experimentally established that both structural defects of acceptor nature and donor nature, the concentration of which increases with increasing content of Rh atoms, are simultaneously generated to provide the stability of the structure and the principle of electroneutrality in the $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ solid solution. It was shown that the studied $\text{TiNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ semiconducting solid solution is a promising thermoelectric material.

Keywords: crystal and electronic structure, Fermi level, structural defect.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2019
Прийнята до друку 14.01.2020