

УДК 621.315.592

## ЕНЕРГЕТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$

Ю. В. Стадник<sup>1</sup>, Л. П. Ромака<sup>1</sup>, В. А. Ромака<sup>2</sup>, М. Б. Коник<sup>1</sup>,  
В. З. Пашкевич<sup>2</sup>, А. М. Горинь<sup>1</sup>, М. В. Рокоманюк<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Національний університет “Львівська політехніка”,  
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна  
e-mail: andriy.horyn@lnu.edu.ua

Досліджено електрокінетичні та енергетичні характеристики напівпровідникового твердого розчину  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  у діапазонах:  $T=80\text{--}400$  К,  $x=0,01\text{--}0,10$ . Експериментально визначено, що у  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  одночасно генеруються як структурні дефекти акцепторної природи, так і донорної, концентрація яких росте за збільшення вмісту атомів Mn. Показано, що досліджений напівпровідниковий твердий розчин  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  є перспективним термоелектричним матеріалом.

*Ключові слова:* електропровідність, коефіцієнт термо-ерс, рівень Фермі, структурний дефект.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6201.088>

### 1. Вступ

Для пошуку нових термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну досліджено особливості механізмів електропровідності напівпровідникового твердого розчину, отриманого шляхом легування сполуки  $\text{TiCoSb}$  (структурний тип  $\text{MgAgAs}$ , просторова група  $F\bar{4}3m$  [1]) атомами Mn шляхом заміщення атомів Co.

Попередні дослідження фази пів-Гейслера  $\text{TiCoSb}$ , а також твердих розчинів на її основі  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$ ,  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ ,  $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$ ,  $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x\text{CoSb}$ ,  $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$ , дали можливість визначити як дефектність структури сполуки  $\text{TiCoSb}$ , так і механізми входження домішкових атомів у її структуру [2–11]. Дослідження кристалічної та електронної структур, кінетичних та магнітних характеристик сполуки  $\text{TiCoSb}$  показали, що у її структурі одночасно є ~1% вакансій ( $Vac$ ) у позиції  $4a$  атомів Ti та 1% додаткових атомів  $\text{Co}^*$  у тетраедричних пустотах структури, що може бути описано формулою  $(\text{Ti}_{0,99}\text{Vac}_{0,01})\text{Co}(\text{Co}^*_{0,01})\text{Sb}$ . Причому вакансії у позиції атомів Ti генерують структурні дефекти акцепторної природи, а в забороненій зоні  $\varepsilon_g$  з'являється відповідний акцепторний рівень (зона)  $\varepsilon_A$ . Своєю чергою, додаткові атоми  $\text{Co}^*$  у тетраедричних пустотах структури генерують точковий дефект донорної природи, а в забороненій зоні  $\varepsilon_g$  з'явиться відповідний донорний рівень (зона)  $\varepsilon_D$ . Цілком логічним є розташування рівня Фермі  $\varepsilon_F$  між породженими енергетичними станами донорної та

акцепторної природи. Найменші зміни у співвідношенні між дефектами акцепторної та донорної природи, зумовлені, наприклад, різними режимами термічного відпалу зразків та їхнього охолодження, чистотою вихідних компонентів під час синтезу тощо, зумовляють зміну положення рівня Фермі  $\varepsilon_F$  стосовно енергетичних рівнів у забороненій зоні  $\varepsilon_g$ . Саме з цієї причини у температурному діапазоні  $T=80\div 90$  К  $\text{TiCoSb}$  є напівпровідником діркового типу провідності, про що свідчать додатні значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$ , а за вищих температур відбувається зміна його знаку й основними носіями струму є електрони.

Дослідження напівпровідникового твердого розчину  $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$  показало, що у  $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$  генеруються дефекти акцепторної природи у вигляді вакансій у позиціях атомів  $\text{Ti(V)}$  та  $\text{Co}$ . З іншого боку, зайняття атомами  $\text{V}$  позиції  $4a$  атомів  $\text{Ti}$  генерує дефекти донорної природи, а позиції  $4c$  атомів  $\text{Co}$  – акцепторної. Обидва механізми генерують дефекти донорної та акцепторної природи. Саме механізм синхронної появи компенсуючої акцепторної домішки зі збільшенням концентрації  $\text{V}$  забезпечує напівпровідниковий характер залежностей  $\ln(\rho(1/T))$   $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$ .

Уведення атомів  $\text{Mo}$  до структури сполуки  $\text{TiCoSb}$  шляхом заміщення атомів  $\text{Ti}$  не впорядковує її, а атоми  $\text{Mo}$  займають одночасно різні кристалографічні позиції. Зміна значень питомого опору  $\rho(x,T)$   $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x\text{CoSb}$  за різних температур дала можливість отримати інформацію щодо співвідношення концентрацій іонізованих донорів та акцепторів. Наприклад, за температури 80 К максимум на залежності  $\rho(x,T)$  досягається за концентрації атомів  $\text{Mo}$   $x\approx 0,03$ . За вищої температури ( $T=250$  К) цей максимум є розмитим у діапазоні  $x=0,02\div 0,03$ . А за ще більших температур він розташовується за концентрації  $x\approx 0,02$ .

Уведення до структури сполуки  $\text{TiCoSb}$  домішкових атомів  $\text{Sc}$  шляхом заміщення атомів  $\text{Ti}$  генерує дефекти акцепторної природи, а співвідношення у  $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$  дефектів донорної та акцепторної природи визначає розташування рівня Фермі  $\varepsilon_F$  та механізми провідності.

Дослідження твердого розчину  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$  показало, що значення періоду елементарної комірки  $a(x)$  збільшуються лінійно. Міжатомні відстані  $\text{Sb-Co(Ni)}$  та  $\text{Sb-Ti}$  у структурі  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$ , як і у випадку  $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$ , також аномально скорочені, особливо у напрямку  $\text{Sb-Co(Ni)}$  ( $\delta\sim 10\%$ ). Крім того, у  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$  зі збільшенням вмісту  $\text{Ni}$  значення відносного скорочення міжатомних відстаней зменшуються, що є доказом зменшення частки ковалентного зв'язку. У той же час у випадку  $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$  простежувалася інша тенденція: введення домішки  $\text{V}$  приводило до збільшення значень відносного скорочення відстаней між атомами  $\text{Sb-Co}$ .

У напівпровідниковому твердому розчині  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$  введення найменшої в експерименті концентрації атомів  $\text{Cu}$  ( $x=0,001$ ) приводить до стрімкого зменшення значень періоду комірки  $a(x)$ . Однак за концентрацій  $\text{Cu}$   $x>0,005$  значення періоду  $a(x)$  зростають. Порівнюючи отримані результати з наведеними раніше, можемо зазначити, що у  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$  поведінка залежності  $a(x)$  за концентрацій  $0<x\leq 0,005$  нагадує зміну значень  $a(x)$   $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$ , а за  $x>0,005$  –  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$ . За концентрацій атомів  $\text{Cu}$ , які відповідають складам  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ ,  $x>0,005$ , простежується зменшення відносного скорочення міжатомних відстаней  $\text{Sb-Co(Cu)}$ , вказуючи на зменшення ковалентної складової у хімічному зв'язку. Отже, реакція структури сполуки  $\text{TiCoSb}$  на введення атомів  $\text{Cu}$  є різною і залежить від їхньої концентрації.

Подані нижче результати дослідження напівпровідникового твердого розчину  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ ,  $x=0,01-0,10$ , дають можливість, з одного боку, виявити механізми електропровідності для визначення умов синтезу термоелектричних матеріалів з максимальними значеннями термоелектричної добротності, а з іншого, – простежити відповідність отриманих результатів з такими для споріднених твердих розчинів на основі фази пів-Гейслера  $\text{TiCoSb}$ .

## 2. Матеріали та методика експерименту

Зразки  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ ,  $x=0,01-0,10$ , синтезовано шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів в електродуговій печі в інертній атмосфері очищеного аргону з наступним гомогенізуючим відпалюванням упродовж 720 год за температури 1 073 К. Методом рентгеноструктурного аналізу (метод порошку) отримано масиви даних (дифрактометр DRON-4.0,  $\text{FeK}\alpha$ -випроміювання), а за допомогою програми Fullprof [12] розраховано структурні характеристики. Вимірювали температурні і концентраційні залежності питомого електроопору ( $\rho$ ) і коефіцієнта термо-ерс ( $\alpha$ ) стосовно міді за температур  $T=80-400$  К.

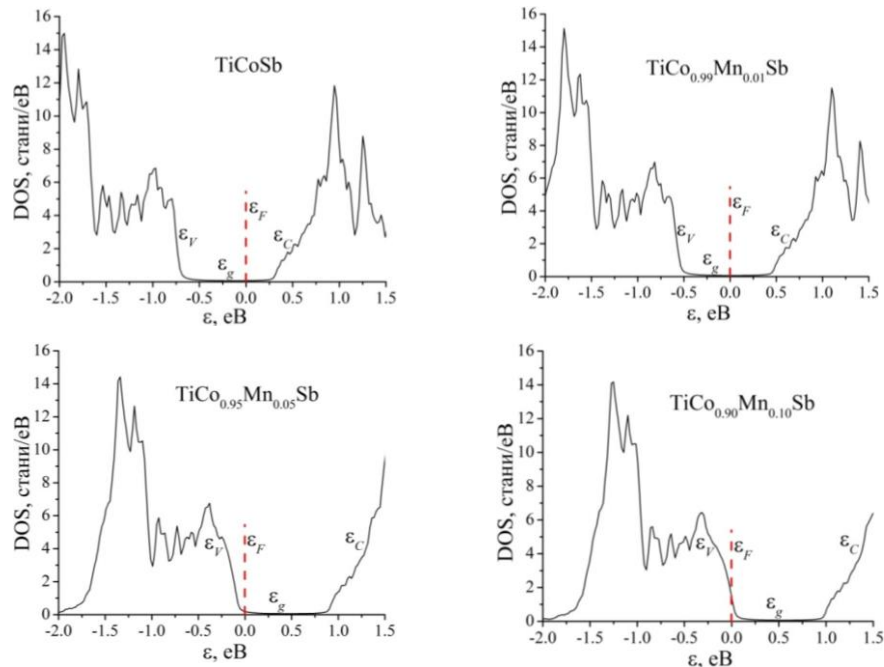
Для моделювання електронної структури  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  використано метод функцій Гріна (метод Корінги-Кона-Ростокера (KKR)) у наближенні когерентного потенціалу (Coherent Potential Approximation, далі CPA) та локальної густини (Local Density Approximation, LDA) [13]. Для розрахунків методом KKR використано ліцензоване програмне забезпечення AkaiKKR та SPR-KKR у наближенні LDA для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi-Janak-Williams (MJW) [14]. Зона Бріллюена розбивалася на 1 000  $k$ -точок, які використовували для моделювання енергетичних характеристик шляхом розрахунку DOS. Ширина енергетичного вікна становила 22 eV, її вибирали так, щоб захопити всі напів-остовні (semi-core) стани  $p$ -елементів. У розрахунках методом лінійної МТ орбіталі (Linear Muffin-Tin Orbital, LMTO) використовували повний потенціал (Full Potential, FP) у представленні плоских хвиль. Як обмінно-кореляційний потенціал також використовували наближення LDA з параметризацією MJW.

## 3. Результати досліджень та їх обговорення

Рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали відсутність слідів сторонніх фаз на дифрактограмах, крім основної фази, яка індексується у структурному типі  $\text{MgAgAs}$  [1].

*A priori* ми передбачали, що на електрокінетичних характеристиках зразків  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  можуть виникати особливості, спричинені, по-перше, електронною конфігурацією атома Mn ( $3d^54s^2$ ), яка може зазнавати змін, коли один  $4s$ -електрон переходить на  $3d$ -оболонку та формує конфігурацію  $3d^64s^1$  з одним валентним колективізованим  $4s$ -електроном. Друга особливість атома Mn полягає у присутності локального магнітного моменту, причиною якого є наявність неспарених  $3d$ -електронів через незайнятість їхньої  $3d$ -оболонки.

Для прогнозування поведінки рівня Фермі  $\varepsilon_F$ , ширини забороненої зони  $\varepsilon_g$  та електрокінетичних характеристик  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  розраховано розподіл густини електронних станів (DOS) (рис. 1) для впорядкованого варіанта структури, в якій у позиції  $4c$  атоми Co заміщуються на Mn. Як бачимо з рис. 1, у пів-Гейслеровій фазі  $\text{TiCoSb}$  рівень Фермі  $\varepsilon_F$  (пунктирна лінія) розташований у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  біля її середини, однак ближче до краю зони провідності  $\varepsilon_C$ .

Рис. 1. Розподіл густини електронних станів DOS  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  для впорядкованої структуриFig. 1. Distribution of density of electronic states DOS for ordered structure of  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ 

Оскільки заміщення атомів Co ( $3d^74s^2$ ) на Mn ( $3d^54s^2$ ) генерує структурні дефекти акцепторної природи (атом Mn містить менше  $3d$ -електронів, ніж Co), то вже за концентрації  $\text{TiCo}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Sb}$  рівень Фермі  $\varepsilon_F$  дрейфуватиме від зони провідності  $\varepsilon_C$  і займе позицію всередині забороненої зони  $\varepsilon_g$ . За більших концентрацій Mn зростає концентрація акцепторів, а рівень Фермі  $\varepsilon_F$  підійде, а згодом й перетне край валентної зони  $\varepsilon_V$   $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ : відбудеться перехід провідності діелектрик-метал [15]. В експерименті наближення рівня Фермі  $\varepsilon_F$  до валентної зони  $\varepsilon_V$  має привести до максимальних значень питомого електроопору  $\rho(x, T)$  та зміни знаку коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x, T)$   $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  з від'ємного на додатний, а перетин рівня Фермі  $\varepsilon_F$  та валентної зони  $\varepsilon_V$  змінить провідність з активаційної на металічну: на залежностях  $\ln(\rho(1/T))$  зникнуть активаційні ділянки, а значення опору  $\rho$  зростатимуть з температурою.

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору  $\rho$  та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$   $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  наведені на рис. 2–5. Як можемо бачити з рис. 2, для зразків складів  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ ,  $x=0,03$  та  $x=0,04$ , значення питомого електроопору  $\rho$  зростають з ростом температури (металічна провідність). Натомість для інших складів зразків  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  залежності  $\ln(\rho(1/T))$  апроксимуються за допомогою відомого співвідношення [15]:

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

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму  $\varepsilon_1^p$  з рівня Фермі  $\varepsilon_F$  на рівень протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибоку провідність по домішкових донорних станах  $\varepsilon_3^p$  з енергіями, близькими до рівня Фермі  $\varepsilon_F$ . Своєю чергою, температурні залежності коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(1/T)$   $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  (рис. 3) можна описати відомим виразом [16]:

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

де  $\gamma$  – параметр, що залежить від природи механізму розсіювання. З високотемпературної ділянки залежності  $\alpha(1/T)$  обчислено значення енергії активації  $\varepsilon_i^\alpha$ , які, як показано в [2], пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій сильнолегованого та компенсованого напівпровідника [15].

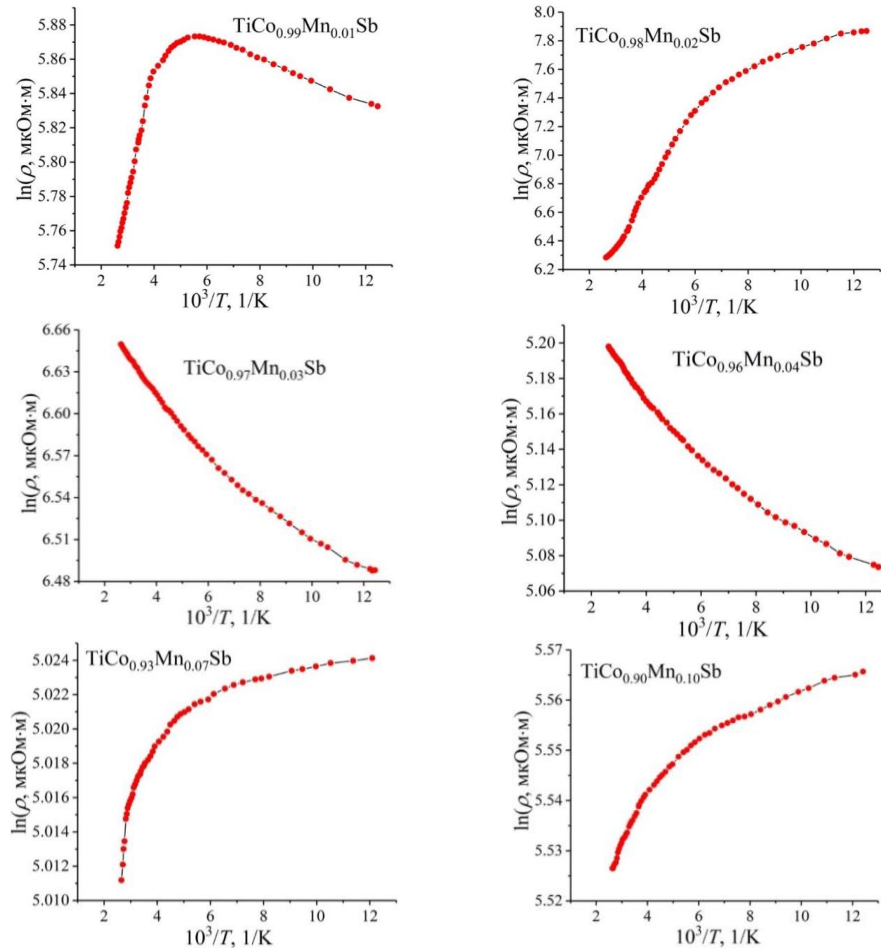


Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору  $\ln(\rho(1/T,x))$   $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$   
Fig. 2. Temperature dependences of electrical resistivity  $\ln(\rho(1/T,x))$  of  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$

Наявність високотемпературної активаційної ділянки на температурній залежності питомого опору  $\ln(\rho(1/T))$   $\text{TiCo}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Sb}$  говорить про розташування рівня Фермі  $\varepsilon_F$  у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  напівпровідника, а від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T,x)$  за цих температур уточнюють його положення поблизу зони провідності  $\varepsilon_C$ . Отже, електрони є основними носіями струму.

Відсутність низькотемпературної активаційної ділянки на залежності  $\ln(\rho(1/T))$   $\text{TiCo}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Sb}$  засвідчує відсутність стрибкового механізму  $\varepsilon_3^p$  провідності. Відомо, що енергія активації стрибкової провідності  $\varepsilon_3^p$  показує ступінь заповнення електронами дрібномасштабної флуктуації. Як тільки електрони заповняють дрібномасштабні флуктуації, активації електронів між потенціальними ямами не буде: на залежності питомого опору  $\ln(\rho(1/T))$  низькотемпературної активаційної ділянки немає. Очевидно, що в  $\text{TiCo}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Sb}$  за всіх досліджених температур є значна кількість донорів, яка переважає концентрацію уведених акцепторів, що приводить до перекриття хвильових функцій електронів домішкових станів поблизу рівня Фермі  $\varepsilon_F$  і, як наслідок, до відсутності стрибкового механізму  $\varepsilon_3^p$  провідності (рис. 2, 3). Від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T,x)$   $\text{TiCo}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Sb}$  за всіх температур (рис. 3) також були неочікуваним результатом, який не відповідає результатам DOS для впорядкованого варіанта структури (рис. 1), коли проходить заміщення у позиції 4c атомів Co на Mn, оскільки згідно з розрахунками вже за концентрацій  $x \geq 0,03$  рівні Фермі  $\varepsilon_F$  і протікання валентної зони  $\varepsilon_V$  перетнуться. Отже, якщо у  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  відбувається заміщення атомів Co ( $3d^74s^2$ ) на атоми Mn ( $3d^54s^2$ ), у кристали мають генеруватися структурні дефекти акцепторної природи, що повинно привести до появи домішкової акцепторної зони. Причому знак термо-ерс  $\alpha$  повинен мати додатні значення, і дірки будуть основними носіями струму. Нагадаємо, що у  $\text{TiCoSb}$  рівень Фермі  $\varepsilon_F$  лежить біля середини забороненої зони  $\varepsilon_g$ , а співвідношення акцепторів та донорів визначають його положення у забороненій зоні  $\varepsilon_g$ . Отриманий результат для  $\text{TiCo}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Sb}$  засвідчує, що у кристали відбуваються складніші структурні зміни, ніж лінійне заміщення атомів Co на Mn, що генерують структурні дефекти акцепторної та донорної природи невідомого походження, концентрація яких переважає концентрацію акцепторів.

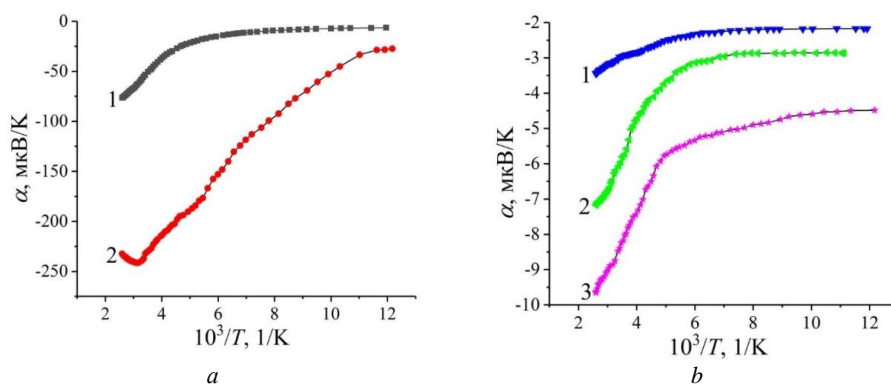


Рис. 3. Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(1/T)$   $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ :

*a*: 1 –  $x=0,01$ ; 2 –  $x=0,02$ ; *b*: 1 –  $x=0,04$ ; 2 –  $x=0,07$ ; 3 –  $x=0,10$

Fig. 3. Temperature dependences of thermopower coefficient  $\alpha(1/T)$  of  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ :

*a*: 1 –  $x=0,01$ ; 2 –  $x=0,02$ ; *b*: 1 –  $x=0,04$ ; 2 –  $x=0,07$ ; 3 –  $x=0,10$

За більшої концентрації домішкових атомів Mn у  $\text{TiCo}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Sb}$  знак коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T,x)$  залишається від'ємним, однак стрімко збільшується значення питомого електроопору  $\rho(x,T)$ , наприклад, за температури  $T=80$  К від  $\rho(x=0,01)\approx 341$  мкОм·м до  $\rho(x=0,02)\approx 2612$  мкОм·м (рис. 4). Зразок стає більш компенсованим, а на залежності  $\ln(\rho(1/T))$  з'являється низькотемпературна активаційна ділянка, вказуючи на присутність стрибкового механізму  $\varepsilon_3^p$  провідності. Про це також свідчить зміна положення рівня Фермі  $\varepsilon_F$  у зразку  $\text{TiCo}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Sb}$ , який заглибився у заборонену зону на відстань  $\sim 30$  меВ (рис. 5 b). Максимум на залежності  $\rho(x,T)$  за будь-якої температури (рис. 4) показує, що концентрації наявних у напівпровіднику іонізованих акцепторів та донорів урівноважені (кількість місць на акцепторних рівнях ненабагато менша за кількість вільних електронів). За температури 80 К потрібно увести домішку Mn  $x=0,02$ , яка генерує акцептори, щоб концентрації дірок та електронів були близькими. За вищих температур проходить іонізація донорів, що збільшує їхню концентрацію, тому максимум на залежності  $\rho(x,T)$  з'являється за більших концентрацій Mn (максимум  $\rho(x,T)$  з температурою зсувається праворуч). Такий зсув максимуму на залежності  $\rho(x,T)$   $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  з ростом температури може свідчити про існування кількох механізмів формування у напівпровіднику донорних рівнів (зон) різної природи, які енергетично розділені у забороненій зоні  $\varepsilon_g$ . Абсолютно неочікуваним є поведінка електрокінетичних характеристик  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  за концентрацій  $x=0,03$  та  $x=0,04$ . У цих зразках зникають активаційні ділянки, вказуючи на металічний характер електропровідності, а від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T,x)$  свідчать про перетин рівнем Фермі  $\varepsilon_F$  краю зони провідності  $\varepsilon_C$ . Увівши у зразки "гігантські" концентрації акцепторної домішки, нам не вдалося змінити тип провідності  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ . Відбулася зворотна реакція – зросла концентрація вільних електронів невідомої природи.

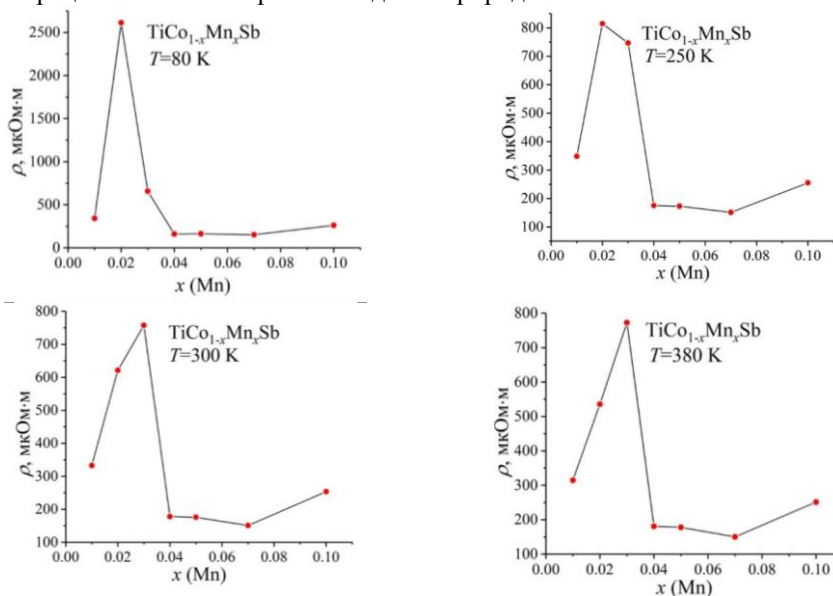


Рис. 4. Зміна значень питомого опору  $\rho(x)$   $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  за різних температур  
Fig. 4. Variation of electrical resistivity  $\rho(x)$  for  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  at different temperatures

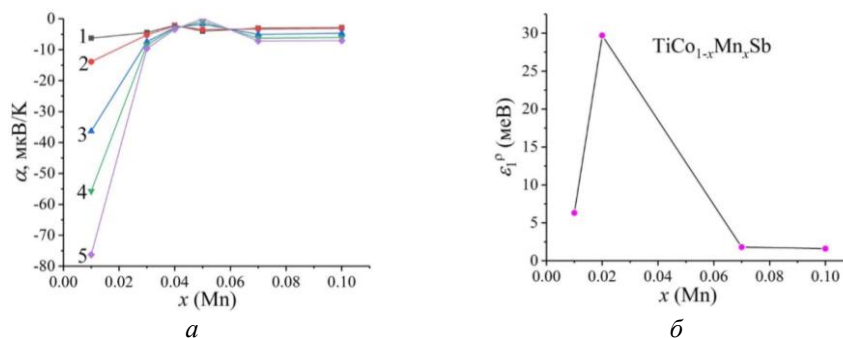


Рис. 5. Зміна значень коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x)$  за різних температур (а): 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 300 К; 5 – 380 К та енергій активації  $\varepsilon_1^p$  (б)  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$

Fig. 5. Variation of thermopower coefficient  $\alpha(x)$  at different temperatures (a): 1 – 80 K; 2 – 160 K; 3 – 250 K; 4 – 300 K; 5 – 380 K and activation energy  $\varepsilon_1^p$  (b) for  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$

Що є причиною такої поведінки електрокінетичних характеристик  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ ?

Згадаймо, що у структурі  $\text{TiCoSb}$  одночасно є  $\sim 1\%$  вакансій ( $Vac$ ) у позиції 4a атомів Ti, що генерує структурні дефекти акцепторної природи, а в забороненій зоні  $\varepsilon_g$  з'являється відповідний акцепторний рівень (зона)  $\varepsilon_A$ . Крім того, у тетраедричних пустотах структури  $\text{TiCoSb}$  міститься  $\sim 1\%$  додаткових атомів  $\text{Co}^*$ , що генерує структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні  $\varepsilon_g$  з'явиться відповідний донорний рівень (зона)  $\varepsilon_D$ . Упорядкування структури  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  та відсутність вакансій у позиції 4a породжує донорну зону  $\varepsilon_D^1$ . Іншим механізмом генерування донорних станів (зони  $\varepsilon_D^2$ ) є часткове зайняття домішковими атомами Mn тетраедричних пустот структури.

Отже, введення у  $\text{TiCoSb}$  домішкових атомів Mn може одночасно генерувати у напівпровіднику акцепторну зону  $\varepsilon_A$  (заміщення атомів Co на Mn) та донорні зони  $\varepsilon_D^1$  та  $\varepsilon_D^2$  різної природи. Співвідношення генерованих у  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  концентрацій іонізованих акцепторів і донорів визначатиме положення рівня Фермі  $\varepsilon_F$  та механізми електропровідності. За концентрацій домішкових атомів Mn,  $x=0,07$  та  $x=0,10$ , на залежностях питомого опору  $\ln(\rho(1/T))$   $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  наявні високо- та низькотемпературні активаційні ділянки, вказуючи на розташування рівня Фермі  $\varepsilon_F$  у забороненій зоні напівпровідника, що є можливим за умови компенсації (одночасного існування іонізованих донорів та акцепторів). Своєю чергою, від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(T,x)$   $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  свідчать про перевагу концентрації іонізованих донорів над акцепторами, механізми утворення яких обговорено вище. Однак це питання потребує додаткових досліджень, зокрема структурних, та моделювання електронної структури напівпровідникового твердого розчину за різних умов входження у структуру домішкових атомів Mn.

#### 4. Висновки

Отже, на основі результатів дослідження електронної структури, електрокінетичних та енергетичних характеристик  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  з'ясовано, 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 атомів Mn.



1. Romaka V. V., Romaka L. P., Krayovskyy V. Ya., Stadnyk Yu. V. Stannides of Rare Earths and Transition Metals. Lviv Politechnik. Lviv, 2015. 224 p. (in Ukrainian).
2. Romaka V. A., Stadnyk Yu. V., Shelyapina M. G., Fruchart D., Chekurin V. F., Romaka L. P., Gorelenko Yu. K. Specific features of the metal-insulator conductivity transition in narrow-gap semiconductors of the MgAgAs structure type // Semiconductors. 2006. Vol. 40. No 2. P. 131–136. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063782606020035>
3. Romaka V. A., Shelyapina M. G., Stadnyk Yu. V., Fruchart D., Romaka L. P., Chekurin V. F. The role of the impurity band in insulator-metal transition due to composition change in highly doped and compensated semiconducting  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$  solid solution. Donor impurities // Semiconductors. 2006. Vol. 40. No 7. P. 776–780. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063782606070074>
4. 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  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$  solid solution. I. Electronic structure calculations // J. Alloys Compd. 2006. Vol. 416. P. 46–50. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.08.051>
5. Stadnyk Yu., Romaka V. A., Shelyapina M., Gorelenko Yu., Romaka L., Fruchart D., Tkachuk A., Chekurin V. Impurity band effect on  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$  conduction. Donor impurities // J. Alloys Compd. 2006. Vol. 421. P. 19–23. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.11.008>
6. Romaka V. A., Stadnyk Yu. V., Shelyapina M. G., Fruchart D., Chekurin V. F., Romaka L. P., Tkachuk A. V. Dielectric-metal transition during a change of the composition of a highly doped and compensated  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$  solid solution: The role of donor impurities // Ukr. J. Phys. 2006. Vol. 51. No 5. P. 487–492.
7. Romaka V. A., Stadnyk Yu., Fruchart D., Tobola J., Gorelenko Yu. K., Romaka L. P., Chekurin V. F., Horyn A. M. Features of doping of the  $p$ -TiCoSb intermetallic semiconductor with a Cu donor impurity. 1. Calculation of electron structure // Ukr. J. Phys. 2007. Vol. 52. No 5. P. 453–457.
8. Romaka V. A., Stadnyk Yu., 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. 2007. Vol. 52. No 7. P. 650–656.
9. Romaka V. A., Stadnyk Yu. V., Akselrud L. G., Romaka V. V., Fruchart D., Rogl P., Davydov V. N., Gorelenko Yu. K. Mechanism of local amorphization of a heavily doped  $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$  intermetallic semiconductor // Semiconductors. 2008. Vol. 42. No 7. P. 753–760. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063782608070014>
10. Romaka V. A., Stadnyk Yu. V., Rogl P., Akselrud L. G., Davydov V. N., Romaka V. V., Gorelenko Yu. K., Horyn A. M. Mechanism of acceptor impurity initiation in the TiCoSb intermetallic semiconductor heavily doped with a V donor impurity. 1. Studies of the crystal structure and the distribution of the electron density of states // Ukr. J. Phys. 2008. Vol. 53. No 2. P. 157–161.
11. Romaka V. A., Stadnyk Yu. V., Rogl P., Fruchart D., Gorelenko Yu. K., Romaka L. P., Horyn A. M. Mechanism of acceptor impurity initiation in the  $p$ -TiCoSb intermetallic semiconductor heavily doped with a V donor impurity. 2. Electrokinetic studies // Ukr. J. Phys. 2008. Vol. 53. No 9. P. 889–893.

12. *Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J.* WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // *Mater. Sci. Forum EPDIC7. Proc.* 2001. Vol. 378–381. P. 118–123. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118>
13. *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>
14. *Moruzzi V. L., Janak J. F., Williams A. R.* Calculated electronic properties of metals. Pergamon Press. NY, 1978. 348 p.
15. *Mott N. F., Davis E. A.* Electronic Processes in Non-crystalline Materials. Clarendon Press. Oxford, 1979. 590 p.
16. *Shklovskii B. I., Efros A. L.* Electronic Properties of Doped Semiconductors. Springer-Verlag. NY, 1984. 388 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-02403-4>

## ENERGETIC AND ELECTROKINETIC CHARACTERISTICS OF SEMICONDUCTING SOLID SOLUTION $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$

**Yu. V. Stadnyk<sup>1</sup>, L. P. Romaka<sup>1</sup>, V. A. Romaka<sup>2</sup>, M. B. Konyk<sup>1</sup>,  
V. Z. Pashkevych<sup>2</sup>, A. M. Horyn<sup>1</sup>, M. V. Rokomanyuk<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*

<sup>2</sup>*National University “Lvivska Politechnika”,  
S. Bandery Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine  
e-mail: andriy.horyn@lnu.edu.ua;*

The samples of  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  solid solution ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.07$  and  $0.10$ ) were synthesized in an electric arc furnace. Homogenizing annealing was carried out at 1070 K for 720 hours. X-ray diffraction analysis was performed using the diffractometer DRON-2.0m ( $\text{FeK}\alpha$ -radiation). 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. According to X-ray diffraction analysis, the synthesized samples belong to the  $\text{MgAgAs}$  structure type (space group  $F\bar{4}3m$ ).

Previous researches of the half-Heusler phase  $\text{TiCoSb}$  and the solid solutions based on it  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$ ,  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ ,  $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$ ,  $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x\text{CoSb}$ ,  $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$ , allowed to establish both the defectivity in the structure of the  $\text{TiCoSb}$  compound and the mechanisms of the introduction of impurity atoms into its structure. It was found that in the structure of the compound  $\text{TiCoSb}$  there are simultaneously ~ 1% vacancies in the position 4a of Ti atoms and ~ 1% of additional  $\text{Co}^*$  atoms in the tetrahedral voids of the structure, which can be described by the formula  $(\text{Ti}_{0.99}\text{Vac}_{0.01})\text{Co}(\text{Co}^*_{0.01})\text{Sb}$ . In this case, vacancies in the position of Ti atoms generate structural defects of acceptor nature, and additional  $\text{Co}^*$  atoms in the tetrahedral voids of the structure generate defects of donor nature.

The calculation of the density of electronic states of  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  solid solution, for an ordered variant of the structure in which the Co atoms are replaced by Mn atoms in 4c position, showed that the Fermi level is in the band gap and shifts toward the valence band as the concentration of Mn increases. Such behavior of the Fermi level would have to lead to maximum values of resistivity and change the

sign of the thermopower coefficient of  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  from negative to positive, and the intersection of the Fermi level and the valence band should change the conduction from semiconducting to metallic type.

The obtained experimental results of the electrokinetic characteristics for  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  indicate that more complicated structural changes occur in the crystal than the linear substitution of Co atoms by Mn ones. At low concentrations of Mn atoms ( $x = 0.01$  and  $0.02$ ), the temperature dependence of resistivity has an activating character, at  $x = 0.03$  and  $0.04$  it has metallic type and at concentrations  $x = 0.07$  and  $0.10$  again activations take place. In turn, negative values of the thermopower coefficient of  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  for all investigated samples indicate that electrons are the majority charge carriers.

Thus, based on the study of electronic structure, electrokinetic and energetic characteristics of  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ , it was established that both structural defects of acceptor and donor nature (the effective charge of which is opposite) are generated, the concentration of which increases with increasing Mn atoms.

*Keywords:* electrical conductivity, thermopower coefficient, Fermi level, structural defect.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2020

Прийнята до друку 18.05.2021