

УДК 537.32; 538.93

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАПІВПРОВІДНИКА n -TiNiSn,
ЛЕГОВАНОГО ДОНОРНОЮ ДОМІШКОЮ Nb**

**Ю. Стадник^{1*}, Л. Ромака¹, А. Горинь¹, В. Ромака²,
П. Демченко¹, В. Пашкевич², П. Гаранюк²**

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: yuriy.stadnyk@lnu.edu.ua

Досліджено електрокінетичні та енергетичні характеристики напівпровідникового твердого розчину $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ у діапазонах: $T=80-400$ К, $x=0-0,10$. Додавання до напівпровідника n -TiNiSn найменшої в експерименті концентрації донорної домішки Nb радикально змінює характер поведінки температурних залежностей питомого електроопору та коефіцієнта термо-ерс. Експериментально визначено, що для усіх зразків $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ та концентрацій за $x>0$ наявна металізація провідності. Показано, що досліджений напівпровідниковий твердий розчин $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

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

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.120>

1. Вступ

Відомо, що термоелектричні матеріали на основі фаз пів-Гейслера $MNiSn$ ($M - Ti, Zr, Hf$), які є напівпровідниками електронного типу провідності, володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну. Так, для окремих зразків твердих розчинів на основі фаз пів-Гейслера термоелектрична добротність Z сягає значень $ZT \sim 1,4$ за температури $T=800$ К ($Z=\alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$, де σ – питома електропровідність; α та κ – коефіцієнти термо-ерс та теплопровідності) [1]. Це відповідає кращим показникам термоелектричних матеріалів на основі телуридів, клатратів, скуттерудитів тощо.

Автори праці [2] показали, що максимальні значення термоелектричної добротності Z сягають у термоелектричних напівпровідникових матеріалах n -типу на основі фаз пів-Гейслера $MNiSn$ за умови їхнього легування донорними домішками, а в матеріалах p -типу – акцепторними. Це дає можливість за найменших концентрацій домішки наблизити рівень Фермі ϵ_F на відстань $k_B T$, відповідно, до зони провідності ϵ_C та валентної зони ϵ_V , що забезпечує, з одного боку, високі значення питомої електропровідності σ , а з іншого – ще високі значення коефіцієнта термо-ерс α .

Саме тому для отримання нового термоелектричного матеріалу з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну розпочато дослідження твердого розчину $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$, отриманого легуванням сполуки $TiNiSn$ ($CTMgAgAs$, гранецентрована кубічна ґратка, просторова група $F\bar{4}3m$ (№ 216), символ Пірсона $cF12$, $a = 0,592733(6)$ нм) [3] атомами Nb ($4d^45s^1$) шляхом заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів Ti ($3d^24s^2$). Причому у напівпровіднику $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ повинні генеруватися структурні дефекти донорної природи, оскільки атоми Nb містять більше d -електронів, ніж атоми Ti.

Подані нижче результати електрокінетичних та магнітних властивостей твердого розчину $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$, $x=0,01-0,10$, допомагають визначити механізми електропровідності для з'ясування умов синтезу термоелектричних матеріалів з максимальними значеннями термоелектричної добротності.

2. Матеріали та методика експерименту

Зразки $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$, $x=0-0,10$, синтезовано шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів у електродуговій печі в інертній атмосфері очищеного аргону з наступним гомогенізуючим відпалюванням упродовж 720 год за температури 1 073 К. Методом порошкової рентгенівської дифракції отримано масиви даних (дифрактометри ДРОН-2,0М, Fe $K\alpha$ -випромінювання та STOE STADI P, Cu $K\alpha_1$ -випромінювання), а за допомогою програми WinCSD [4] розраховано структурні характеристики. Хімічний та фазовий склад зразків контролювали методом енергодисперсійного рентгеноспектрального аналізу (ЕДРС, скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU, використано K - і L -спектральні лінії).

Вимірювання температурних залежностей питомого електроопору $\rho(T,x)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ проводили двозондовим методом у діапазоні 80÷400 К на зразках у формі прямокутних паралелепіпедів розміром $\sim 1,0 \times 1,0 \times 5$ мм³. Вимірювання значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ виконували потенціометричним методом стосовно міді. Вимірювання спаду напруги на зразках проводили за різних напрямків електричного струму для зменшення впливу “паразитних” ефектів у місцях контактів, а також впливу можливого p - n переходу. Питому магнітну сприйнятливість $\chi(x)$ зразків $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ визначали відносним методом Фарадея за температури 293 К з використанням термогравіметричної установки з електронною мікровагою ЭМ-5-ЗМП у магнітних полях до 10 кЕ.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$, $x=0-0,10$, визначив їхню відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівські фазовий та структурний аналізи не виявили на дифрактограмах слідів сторонніх фаз, крім основної фази, яка індексується у структурному типі $MgAgAs$ [3].

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α зразків $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$, $x=0-0,10$, наведено на рис. 1–3. На рис. 1 показано результати дослідження питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α базового напівпровідника n - $TiNiSn$, які узгоджуються з отриманими раніше результатами [1].

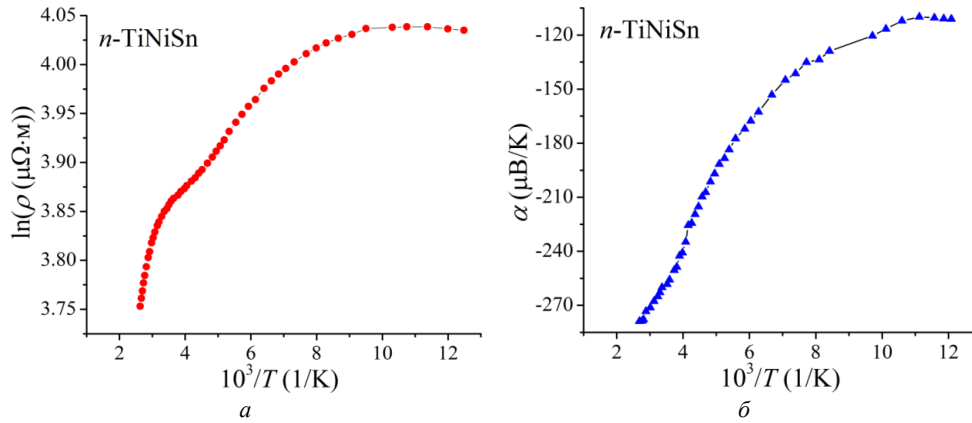


Рис. 1. Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (б) напівпровідника n -TiNiSn
Fig. 1. Temperature dependencies of electrical resistivity $\ln(\rho(1/T))$ (a) and thermopower coefficient $\alpha(1/T)$ (b) of n -TiNiSn semiconductor

Як бачимо з рис. 1, для фази пів-Гейслера n -TiNiSn залежність $\ln(\rho(1/T))$ є характерною для напівпровідників [5] і апроксимується за допомогою формули (1):

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

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму ε_1^p з рівня Фермі ε_F у зону провідності, а другий, низькотемпературний – стрибкову провідність по домішкових донорних станах ε_3^p з енергіями, близькими до рівня Фермі ε_F . Наявність на температурній залежності питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ активаційних ділянок за високих температур свідчить про розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g біля дна зони провідності ε_c . Це підтверджують від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T)$. Отже, бачимо, що на температурних залежностях $\ln(\rho(1/T))$ та $\alpha(1/T)$ для n -TiNiSn за високих температур наявні дві активаційні ділянки: за $370 \div 300$ та $150 \div 230$ К. Це свідчить про існування у n -TiNiSn двох донорних зон з різною глибиною залягання. Використовуючи формулу (1), обчислено значення енергій активації, яке дає глибину залягання у забороненій зоні ε_g донорних зон відносно рівня протікання зони провідності ε_c : $\varepsilon_1^p(370 \div 300 \text{ К}) = 16,9$ меВ та $\varepsilon_1^p(150 \div 230 \text{ К}) = 3,8$ меВ. Своєю чергою, отримані дані дають змогу вирахувати енергетичну відстань у забороненій зоні ε_g між донорними зонами n -TiNiSn: $\Delta\varepsilon_1^p = \varepsilon_1^p(370 \div 300 \text{ К}) - \varepsilon_1^p(150 \div 230 \text{ К}) = 13,3$ меВ. З рис. 1 також бачимо, що в n -TiNiSn за низьких температур на температурній залежності питомого опору ($\rho(1/T)$) немає активаційної ділянки, а отже, й механізму стрибкової $\ln \varepsilon_3^p$ -провідності.

Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ n -TiNiSn (рис. 2) можна описати формулою [6]:

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

де γ – параметр, що залежить від природи розсіювання. З високотемпературної ділянки залежності $\alpha(1/T)$ обчислено значення енергії активації ε_1^α , які, як показано в [2], пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій, а з низькотемпературної – значення енергії активації ε_3^α , які пропорційні амплітуді модуляції дрібномасштабної флуктуації сильнолегованого та компенсованого напівпровідника [1].

Значення енергій активації ε_1^α , обчислені із активаційних ділянок залежностей $\alpha(1/T)$ у діапазонах $370 \div 300$ та $150 \div 230$ К, відрізняються набагато менше: $\varepsilon_1^\alpha(370 \div 300 \text{ К}) = 26,3$ меВ та $\varepsilon_1^\alpha(150 \div 230 \text{ К}) = 25,2$ меВ. Своєю чергою, у n -TiNiSn усереднена глибина потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації становить $\varepsilon_3^\alpha = 3,7$ меВ. Цей результат пояснює відсутність механізму стрибкової ε_3^p -провідності у n -TiNiSn, адже значення енергії активації становить $\varepsilon_1^p(150 \div 230 \text{ К}) = 3,8$ меВ, а це означає, що енергія активації стрибкової провідності мала б бути ще меншою. Однак значення усередненої глибини потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації $\varepsilon_3^\alpha = 3,7$ меВ є менші, ніж значення ε_1^p для діапазону температур $\Delta \approx 150 \div 230$ К. У цьому випадку електрони «залили» дрібномасштабні флуктуації, що припинило активацію електронів із однієї потенціальної ями до іншої (дрібномасштабної флуктуації), а тому на залежності $\ln(\rho(1/T))$ за низьких температур немає механізму ε_3^p провідності.

Додавання до напівпровідника електронного типу провідності n -TiNiSn найменшої в експерименті концентрації донорної домішки Nb радикально змінює характер поведінки температурних залежностей питомого електроопору $\rho(T,x)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ (рис. 2). Для усіх зразків $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ за концентрацій $x > 0$ на температурних залежностях питомого електроопору зникають активаційні ділянки. Причому значення питомого електроопору $\rho(T,x)$ лише збільшуються з ростом температури (рис. 2, а), що свідчить про металізацію електропровідності. За таких умов визначальним для електропровідності $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ є не зміна концентрації вільних електронів унаслідок їхньої термічної активації з рівня Фермі ε_F у зону провідності ε_C , а розсіювання електронів на теплових коливаннях ґратки (фононах), дефектах структури тощо.

Це означає, що концентрації $x = 0,01$ донорної домішки Nb достатньо, щоб рівень Фермі ε_F перейшов із забороненої зони ε_g $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ у зону провідності ε_C . З іншого боку, заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів Ti на атоми Nb, які містять більше d -електронів, супроводжується зменшенням ширини забороненої зони ε_g напівпровідника, оскільки атоми Ti беруть участь у формуванні його зон неперервних енергій. Це також полегшує термічний закид електронів із донорних станів у зону провідності ε_C $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$.

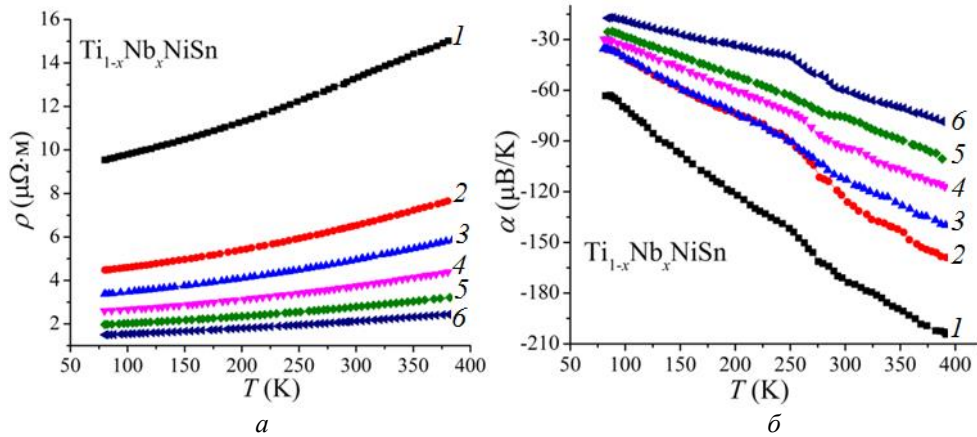


Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору $\rho(T,x)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ (б) $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$: 1 – $x=0,01$; 2 – $x=0,02$; 3 – $x=0,03$; 4 – $x=0,05$; 5 – $x=0,07$; 6 – $x=0,10$

Fig. 2. Temperature dependencies of electrical resistivity $\rho(T,x)$ (a) and thermopower coefficient $\alpha(T,x)$ (b) of $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$: 1 – $x=0.01$; 2 – $x=0.02$; 3 – $x=0.03$; 4 – $x=0.05$; 5 – $x=0.07$; 6 – $x=0.10$

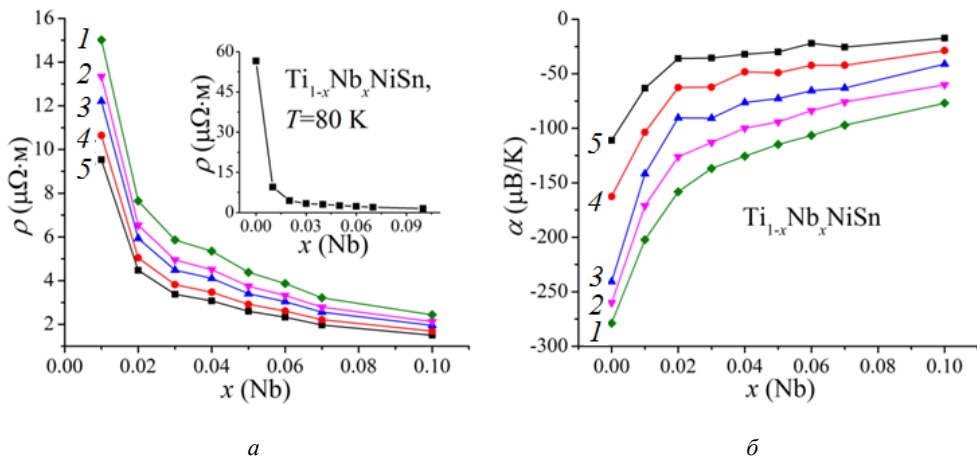


Рис. 3. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x,T)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ (б) для $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ за температур: 1 – $T=380$ К; 2 – $T=300$ К; 3 – $T=250$ К; 4 – $T=160$ К; 5 – $T=80$ К

Fig. 3. Variations in the values of electrical resistivity $\rho(x,T)$ (a) and thermopower coefficient $\alpha(x,T)$ (b) of $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ at temperatures: 1 – $T=380$ К; 2 – $T=300$ К; 3 – $T=250$ К; 4 – $T=160$ К; 5 – $T=80$ К

Збільшення у напівпровіднику $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ концентрації донорної домішки Nb приводить до одночасного зменшення значень питомого електроопору $\rho(x,T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ (рис. 3). Такі поведінки залежностей $\rho(x,T)$ та $\alpha(x,T)$ є зрозумілими, оскільки збільшення концентрації донорів приводить до росту концентрації вільних електронів, що збільшує питому електропровідність σ напівпровідника. Найбільшою є зміна значень питомого електроопору $\rho(x,T)$ за найменшої концентрації домішки Nb ($x=0,01$), коли рівень Фермі ε_F переходить із забороненої зони ε_g у зону провідності ε_C (рис. 3, а, вставка).

Наведені експериментальні результати зміни значень питомого електроопору $\rho(x,T)$, коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ (рис. 3) узгоджуються з результатами експериментальних вимірювань питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ для $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, $x=0-0,10$ за кімнатної температури (рис. 4, а). Дослідження показали, що напівпровідник $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$ є парамагнетиком Паулі, в якого магнітна сприйнятливість визначається виключно електронним газом і вона є пропорційною густині станів на рівні Фермі ε_F . Як бачимо з рис. 4, а, залежності $\chi(x)$, як і $\rho(x,T)$ та $\alpha(x,T)$, зазнають суттєвих змін за концентрацій $x=0-0,02$. Ріст густини станів на рівні Фермі ε_F викликаний стрімким ростом концентрації вільних електронів за іонізації донорів, утворених при заміщенні атомів Nb на атоми Ti. За більших концентрацій Nb швидкість зміни магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$, як і $\rho(x,T)$ та $\alpha(x,T)$ зменшується, показуючи зменшення швидкості генерування вільних електронів, коли активаційні процеси вже не працюють.

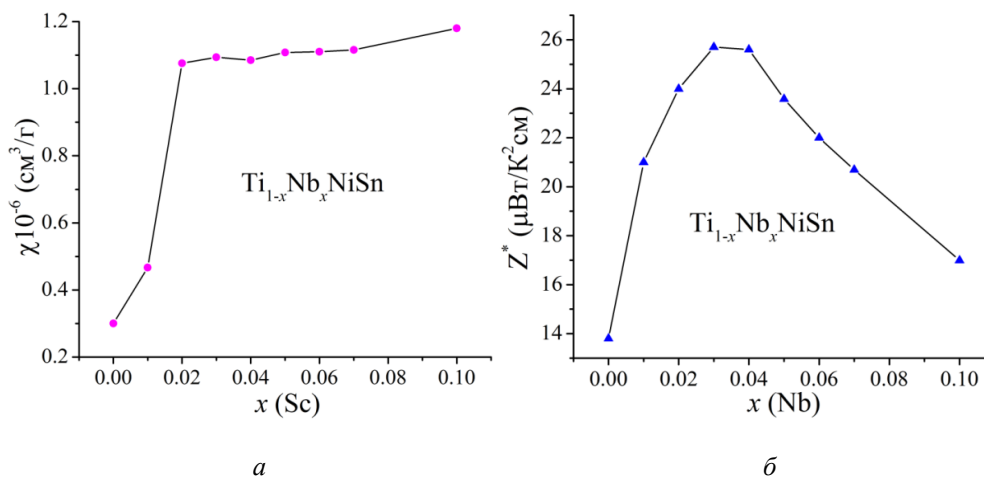


Рис. 4. Зміна значень питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ за $T=300$ K (а) та коефіцієнта термоелектричної потужності $Z^*(x)$ (б) для $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$
 Fig. 4. Variations in values of specific magnetic susceptibility $\chi(x)$ at $T=300$ K (a) and thermoelectric coefficient of power factor $Z^*(x)$ (b) of $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{NiSn}$

Проведені дослідження твердого розчину $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ показали, що він є перспективним термоелектричним матеріалом з високими значеннями коефіцієнта термоелектричної потужності (рис. 4, б).

Отже, дослідження напівпровідникового твердого розчину $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$, отриманого легуванням n - $TiNiSn$ атомами Nb шляхом заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів Ti показало, що отриманий термоелектричний матеріал володіє високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну. Однак це питання потребує додаткових досліджень, зокрема структурних, та моделювання електронної структури напівпровідникового твердого розчину $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ для розуміння факторів, які приводять до металізації електропровідності за найменшої концентрації домішки. Це дасть можливість зрозуміти вплив зменшення ширини забороненої зони ε_g $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ на зміну глибини залягання донорних зон напівпровідника, яка має важливий вплив на іонізацію донорів та ріст концентрації вільних електронів.

4. Висновки

Завдяки комплексному дослідженню структурних, кінетичних та магнітних властивостей твердого розчину $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ з'ясовано, що він є перспективним термоелектричним матеріалом з високими значеннями коефіцієнта термоелектричної потужності за концентрацій $x=0,02-0,05$.

5. Подяка

Роботу виконано в рамках проєкту ХН-010322 та частково підтримано Simons Foundation (№1037973).

1. Romaka V. A., Stadnyk Yu. V., Krayovskyy V. Ya. et al. The Latest Heat-Sensitive Materials and Temperature Transducers // Lviv Polytechnic Publishing House. Lviv, 2020. 612 p.
2. Romaka V. A., Fruchart D., Stadnyk Yu. V. et al. A condition of the maximum power factor achievement for intermetallic semiconductors of the $MgAgAs$ structure type // Semiconductors. 2006. Vol. 40, No. 11. P. 1289–1395.
DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063782606110054>
3. Romaka V. V., Romaka L. P., Krayovskyy V. Ya., Stadnyk Yu. V. Stannides of Rare Earth and Transition Metals // Lviv Polytechnic Publishing House. Lviv, 2015. 224 p.
4. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Cryst. 2014. Vol. 47. P. 803–805.
DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
5. Shklovskii B. I., Efros A. L. Electronic Properties of Doped Semiconductors // Springer-Verlag. Berlin; Heidelberg, 1984. 324 p.
DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-02403-4>
6. Mott N. F., Davis E. A. Electron Processes in Non-crystalline Materials // Clarendon Press. Oxford, 1979.

INVESTIGATION OF PROPERTIES OF *n*-TiNiSn SEMICONDUCTOR DOPED WITH Nb DONOR IMPURITY

**Yu. Stadnyk^{1*}, L. Romaka¹, A. Horyn¹, V. Romaka²,
P. Demchenko¹, V. Pashkevich², P. Haranyuk²**

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: yuriy.stadnyk@lnu.edu.ua;*

²*Lviv Polytechnic National University,
S. Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine*

The electrokinetic and energetic characteristics of the semiconductive $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ solid solution were investigated in the ranges $T=80-400$ K, $x=0-0.10$. Samples were prepared using an electric arc furnace by direct melting of the constituent elements under a purified argon atmosphere (porous Ti was used as a getter). The alloys were annealed at 1 073 K for 720 hours and quenched in cold water. Phase analysis was performed using X-ray powder diffraction patterns of the synthesized samples. The elemental and phase compositions of synthesized samples were examined by Scanning Electron Microscopy (SEM) using Tescan Vega 3 LMU scanning microscope. Microprobe analysis of the concentration of atoms on the surface of $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ samples, including $x=0-0.10$, established their correspondence to the initial compositions of the alloys, and X-ray phase and structural analyzes showed no traces of extraneous phases on the diffraction patterns except for the main phase indexed in the MgAgAs structure type.

The temperature dependences of electrical resistivity ($\rho(T)$) were measured employing a two-probe method on a millimeter-scale, well-shaped pieces cut by spark erosion from the polycrystalline samples in the temperature range 80–400 K. Thermopower coefficient (α) was measured in relation to the pure copper in the temperature range 80–400 K.

The results of the study of the electrical resistivity ρ and the thermopower coefficient α of the origin *n*-TiNiSn semiconductor are consistent with the previously obtained results [1], and the dependences of $\ln(\rho(1/T))$ and $\alpha(1/T)$ are characteristic of semiconductors.

Introducing the lowest concentration of the donor impurity Nb to the *n*-TiNiSn electronic conductivity semiconductor radically changes the behavior of the temperature dependences of the electrical resistivity $\rho(T,x)$ and the thermopower coefficient $\alpha(T,x)$ of $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ solid solution. For all $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ samples, at concentrations $x>0$, the activation parts disappear on the temperature dependencies of the electrical resistivity. At the same time, the values of the electrical resistivity $\rho(T,x)$ only increase with increasing temperature, which indicates the metallization of electrical conductivity, and the thermopower coefficient retains its sign. This means that the concentration $x=0.01$ of the Nb donor impurity is sufficient for the Fermi level to move from the band gap of $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ to the conduction band.

The study of $Ti_{1-x}Nb_xNiSn$ solid solution, synthesized by doping *n*-TiNiSn with Nb atoms by substituting Ti atoms in the crystallographic position 4*a*, showed that the obtained thermoelectric material has a high efficiency of converting thermal energy into electrical energy.

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

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2022

Прийнята до друку 17.05.2023