

УДК 537.32; 538.93

ДОСЛІДЖЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$

Ю. Стадник^{1*}, Л. Ромака¹, А. Горинь¹, В. Ромака², Т. Луковський²

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: stadnyku@gmail.com

Досліджено кінетичні та енергетичні характеристики напівпровідникового твердого розчину $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ у діапазонах: $T=80\text{--}400$ К, $x=0\text{--}0,10$. Показано, що у $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ одночасно у різних співвідношеннях залежно від концентрації Cr генеруються структурні дефекти донорної та акцепторної природи, а в забороненій зоні з'являються відповідні енергетичні стани. З'ясовано, що за всіх температур та концентрацій $x=0\text{--}0,02$ електрони є основними носіями струму, а швидкість генерування донорів переважає швидкість генерування акцепторів. За концентрацій $x>0,02$ швидкість генерування акцепторів переважає швидкість генерування донорів, а за $x>0,03$ знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ стає додатним і дірки є основними носіями струму. Досліджений твердий розчин $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

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

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6501.134>

1. Вступ

Напівпровідникові термоелектричні матеріали на основі фаз пів-Гейслера володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [1]. Легування базових напівпровідників донорними і/або акцепторними домішками дає можливість цілеспрямовано змінювати значення електропровідності σ , коефіцієнтів термо-ерс α і теплопровідності κ та отримувати високі значення термоелектричної добротності Z ($Z=\alpha^2\cdot\sigma/\kappa$). Розуміння механізмів електропровідності дає змогу оптимізувати кінетичні характеристики термоелектричного матеріалу та підвищувати ефективність перетворення теплової енергії в електричну шляхом зміни концентрації домішки та механізмів розсіювання. У цьому контексті цікавими є дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$, отриманого шляхом заміщення у позиції 4c сполуки TiCoSb атомів Co ($3d^74s^2$) на атоми Cr ($3d^54s^1$). Це мало би генерувати у структурі $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ дефекти акцепторної природи та появу у забороненій зоні ε_g відповідної акцепторної зони. За незначних концентрацій атомів Cr це може зумовити збільшення значень питомого опору $\rho(x,T)$, а за більших – зміну знака коефіцієнта термо-ерс ерс $\alpha(x,T)$ з від'ємного на додатний.

Попередні дослідження показали, що структура сполуки TiCoSb є дефектною, у позиції 4a атомів Ti наявні вакансії (Va) (~1 %), а в тетраедричних пустотах структури розташовуються додаткові атоми Co* (до ~1 %) [2]. Причому формула сполуки TiCoSb трансформується у $(\text{Ti}_{0,99}\text{Va}_{0,01})\text{Co}(\text{Co}_{0,01}^*)\text{Sb}$. Вакансії у позиції 4a атомів Ti генерують структурні дефекти акцепторної природи, а атоми Co* у тетраедричних пустотах структури генерують структурні дефекти донорної природи. Отже, положення рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g та тип провідності TiCoSb визначають співвідношенням іонізованих донорів та акцепторів, режимами термічного відпалу зразків, чистотою вихідних компонентів тощо.

Наведені нижче результати дослідження структурних, кінетичних та енергетичних властивостей напівпровідникового твердого розчину $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ допоможуть встановити фактори, які мають визначальний вплив на кристалічну та електронну структури. Останнє дасть змогу моделювати та отримувати термоелектричні матеріали з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [1].

2. Матеріали та методика експерименту

Зразки $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$, $x = 0-0,10$, 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. Рентгенівський фазовий аналіз відпалених сплавів проводили за дифрактограмами, отриманими на порошковому дифрактометрі ДРОН-4.0 (FeK α -проміння). Кристалографічні параметри зразків $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ розраховано з використанням програми WinCSD [3]. Хімічний та фазовий склад зразків контролювали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) (скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU).

Для впорядкованого варіанта структури $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ проведено моделювання електронної структури методом ККР у наближенні когерентного потенціалу CPA і локальної густини LDA [4]. Для розрахунків методом ККР використано ліцензоване програмне забезпечення AkaiKKR у наближенні LDA для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi-Janak-Williams (MJW) [5]. Зона Бріллюена розбивалася на 1 000 k -точок, які використовували для моделювання енергетичних характеристик шляхом розрахунку DOS. Точність розрахунку положення рівня Фермі $\varepsilon_F \pm 4$ меВ.

Вимірювання температурних залежностей питомого опору $\rho(T,x)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ проводили двозондовим методом за температури 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 проводили за різних напрямів електричного струму для зменшення впливу “паразитних” ефектів у місцях контактів, а також впливу можливого p - n переходу.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Згідно з даними мікрозондового аналізу концентрація атомів на поверхні зразків $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$, $x = 0-0,10$, відповідає вихідним складам шихти. Рентгенівський фазовий аналіз зразків $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ засвідчив відсутність слідів домішкових фаз, крім основної фази, яка індексується у структурному типі MgAgAs (рис. 1, а).

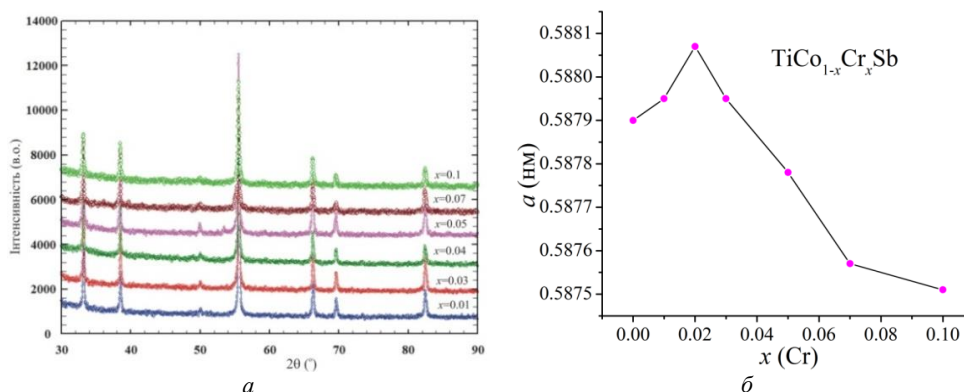


Рис. 1. Дифрактограми зразків (а) та зміна періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ (б)
Fig. 1. X-ray patterns (a) and variation of the lattice parameter $a(x)$ (b) of $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$

Рентгеноструктурні дослідження зразків твердого розчину $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ через малу концентрацію атомів Cr не виявили упорядкування кристалічної структури. З іншого боку, виконані розрахунки визначили складний характер поведінки періоду елементарної комірки $a(x)$ з ростом концентрації атомів Cr (рис. 1, б). За концентрацій $x = 0-0,02$ прогнозованим є збільшення періоду комірки $a(x)$, оскільки атомний радіус Co ($r_{\text{Co}} = 0,125$ нм) менший, ніж Cr ($r_{\text{Cr}} = 0,128$ нм). Важливо, що збільшення періоду комірки $a(x)$ може також спричинити зайняття атомами Cr вакансій (Va) у позиції $4a$ атомів Ti [2]. Однак спостережуване в експерименті зменшення значень $a(x)$ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ за $x > 0,02$ є неочікуваним і дає змогу припустити про можливе одночасне часткове заміщення атомами Cr у позиції $4a$ атомів більшого розміру Ti ($r_{\text{Ti}} = 0,146$ нм). Отже, атоми Cr, введені у TiCoSb , можуть одночасно у різних співвідношеннях частково займати різні кристалографічні позиції, генеруючи при цьому у забороненій зоні ε_g енергетичні стани донорної та акцепторної природи.

Ураховуючи малі концентрації атомів Cr та точність рентгеноструктурних досліджень, наведені міркування стосовно змін у структурі $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ на основі поведінки періоду елементарної комірки $a(x)$ є оціночними. Результати дослідження кінетичних та енергетичних властивостей $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ повинні уточнити висновки щодо можливих змін у структурі напівпровідникового твердого розчину.

Для моделювання поведінки рівня Фермі ε_F , ширини забороненої зони ε_g та кінетичних властивостей зразків $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ розраховано розподіл густини електронних станів (DOS) (рис. 2) для впорядкованого варіанта кристалічної структури.

З рис. 2 бачимо, що в TiCoSb рівень Фермі ε_F (пунктирна лінія) розташований у забороненій зоні ε_g поблизу дна зони провідності ε_C . Оскільки заміщення атомів Co на атоми Cr генерує акцептори, то вже за концентрації $x = 0,01$ у $\text{TiCo}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{Sb}$ рівень Фермі ε_F лежить посередині забороненої зони ε_g . За більших концентрацій рівень Фермі ε_F наблизиться, а згодом і перетне валентну зону ε_V $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$. Наближення рівня Фермі ε_F до валентної зони ε_V приведе до зміни знака коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$ з від'ємного на додатний і дірки стануть основними носіями струму. Крім того, перетин рівнів Фермі ε_F та краю валентної зони ε_V змінить тип провідності напівпровідника $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ з активаційної на металічну і значення електроопору збільшуватимуться з ростом температури.

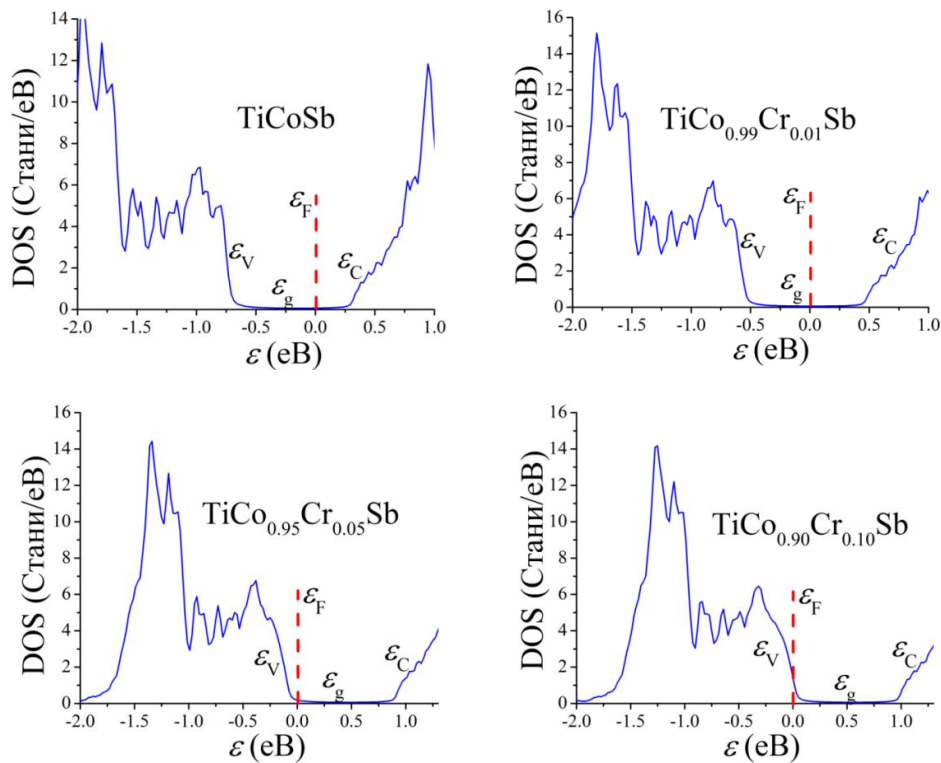


Рис. 2. Розрахунок розподілу густини електронних станів (DOS) $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ для впорядкованого варіанта кристалічної структури
 Fig. 2. Calculated distribution of the density of electronic states (DOS) of $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ for an ordered version of the crystal structure

Температурні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α напівпровідникового твердого розчину $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$, $x = 0-0,10$, наведено на рис. 3, 4. Для зразків $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ складів $x = 0$ та $x = 0,01$ на температурних залежностях $\ln(\rho(1/T, x))$ та $\alpha(1/T, x)$ наявні високотемпературні активаційні ділянки (рис. 3), вказуючи на розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g . Оскільки за усіх температур знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ від'ємний, то основними носіями електричного струму зразків $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ складів $x = 0$ та $x = 0,01$ є електрони, а рівень Фермі ε_F розташований поблизу зони провідності ε_C . Їхні температурні залежності $\ln(\rho(1/T, x))$ (рис. 3) описує формула (1) [6]:

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

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму $\varepsilon_1^\rho(x)$ з рівня Фермі ε_F у зону провідності ε_C , а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність $\varepsilon_3^\rho(x)$ з енергіями, близькими до рівня Фермі ε_F . Своєю чергою температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ зразків $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ складів $x = 0$ та $x = 0,01$ (рис. 3) описує формула (2) [7]:

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

де γ – параметр, що залежить від природи механізму розсіювання. На основі формули (2) з високо- та низькотемпературних активаційних ділянок залежності $\alpha(1/T, x)$ розраховано значення енергій активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ та $\varepsilon_3^\alpha(x)$. Амплітуда модуляції $\varepsilon_1^\alpha(x)$ зони свідчить про ступінь компенсації напівпровідника [6].

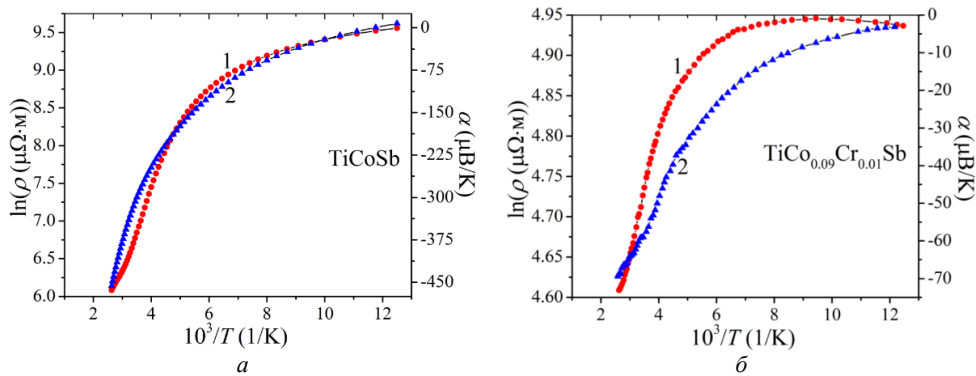


Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T, x))$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T, x)$ (2) $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$
Fig. 3. Temperature dependencies of electrical resistivity $\ln(\rho(1/T, x))$ (1) and thermopower coefficient $\alpha(1/T, x)$ (2) for $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$

Використовуючи формули (1) та (2), розраховано глибину залягання рівня Фермі ε_F та оцінено зміну ступеня компенсації $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ шляхом розрахунку значень амплітуди флуктуації зон неперервних енергій $\varepsilon_1^\alpha(x)$. Глибина залягання рівня Фермі ε_F стосовно зони провідності ε_C (від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс) для TiCoSb становить $\varepsilon_1^\alpha = 100,6$ меВ. А відтак модуляція становить $\varepsilon_1^\alpha = 214,1$ меВ.

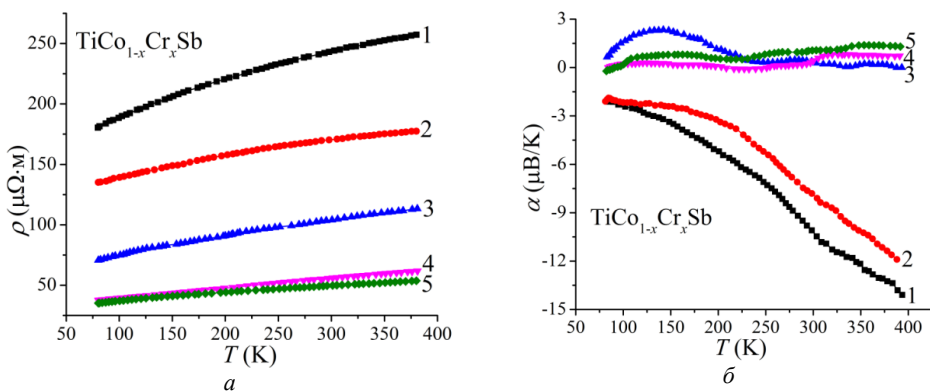


Рис. 4. Температурні залежності питомого електроопору $\rho(T, x)$ (a) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$ (б) $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$: 1 – $x = 0,02$; 2 – $x = 0,03$; 3 – $x = 0,05$; 4 – $x = 0,07$; 5 – $x = 0,10$
Fig. 4. Temperature dependencies of electrical resistivity $\rho(T, x)$ (a) and thermopower coefficient $\alpha(T, x)$ (b) for $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$: 1 – $x = 0.02$; 2 – $x = 0.03$; 3 – $x = 0.05$; 4 – $x = 0.07$; 5 – $x = 0.10$

Легування TiCoSb найменшою концентрацією Cr, $x = 0,01$, стрімко наближає рівень Фермі ε_F до зони провідності ε_C на відстань $\varepsilon_1^p = 7,3$ меВ та зменшує амплітуду модуляції зон до значення $\varepsilon_1^a = 14,1$ меВ. Така поведінка рівня Фермі ε_F та амплітуди модуляції зон $\varepsilon_1^a(x)$ є можливою лише за умови збільшення концентрації донорів у TiCo_{0,99}Cr_{0,01}Sb та зменшення ступеня компенсації. Це є можливим у випадках часткового заміщення у позиції $4a$ атомів Ti ($3d^24s^2$) на атоми Cr ($3d^54s^1$) або зайняття ними вакансій (Va). Оскільки за концентрацій TiCo_{1-x}Cr_xSb, $x=0-0,01$, період елементарної комірки $a(x)$ зростає (рис. 1, б), можемо припустити про зайняття атомами Cr вакансій (Va) у позиції $4a$.

Аналіз поведінки концентраційних залежностей питомого опору $\rho(x,T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ TiCo_{1-x}Cr_xSb (рис. 5) доповнює зроблені висновки. Ріст питомого електроопору $\rho(x,T)$ TiCo_{1-x}Cr_xSb за $x = 0,01-0,02$ у напівпровіднику n -типу провідності можливий лише за умови зменшення концентрації вільних електронів. Такою причиною є генерування у напівпровіднику акцепторів, які захоплюють електрони, що збільшує ступінь компенсації напівпровідника (рис. 5).

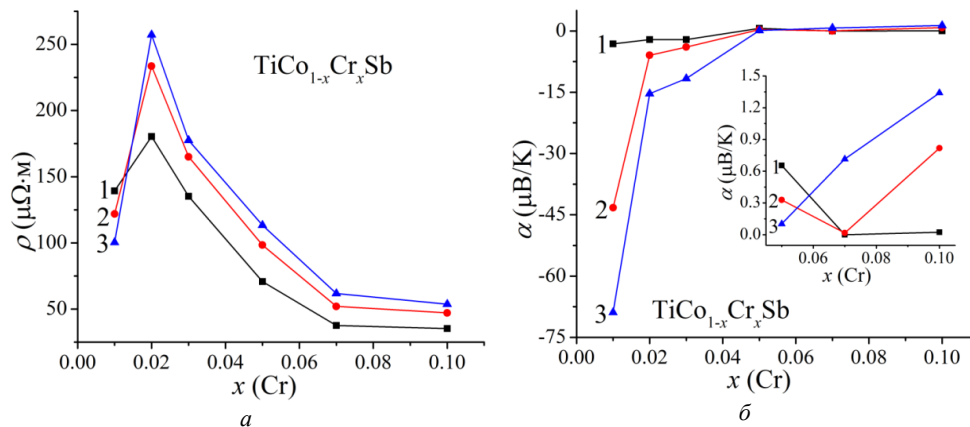


Рис. 5. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x,T)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ (б) TiCo_{1-x}Cr_xSb за різних температур: 1 – $T = 80$ К; 2 – $T = 250$ К; 3 – $T = 380$ К

Fig. 5. Variation of electrical resistivity $\rho(x,T)$ (a) and thermopower coefficient $\alpha(x,T)$ (b) for TiCo_{1-x}Cr_xSb at different temperatures: 1 – 80 K; 2 – 250 K; 3 – 380 K

Поведінка питомого опору $\rho(x,T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ твердого розчину TiCo_{1-x}Cr_xSb за концентрацій $x = 0,01-0,02$ не лише узгоджується з висновками структурних досліджень, а й допомагає уточнити їх. Зокрема, під час аналізу особливостей структурних змін TiCo_{1-x}Cr_xSb було висловлене припущення, що ріст періоду комірки $a(x)$ за концентрацій $x = 0-0,02$ може спричинити часткове зайняття атомами Cr вакансій (Va) у позиції $4a$ атомів Ti. Однак при цьому генеруються донорні стани. Ми ж простежуємо на ділянці концентрацій $x = 0,01-0,02$ збільшення значень питомого опору $\rho(x,T)$ TiCo_{1-x}Cr_xSb, що свідчить про появу акцепторів. Це можливе лише за умови часткового заміщення у позиції $4c$ атомів Co на атоми Cr. Причому знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ TiCo_{0,98}Cr_{0,02}Sb залишається від'ємним, засвідчуючи інтегральну перевагу іонізованих донорів над акцепторами.

За концентрації $x = 0,02$ за всіх досліджених температур на залежності питомого електроопору $\rho(x,T)$ TiCo_{1-x}Cr_xSb з'являється екстремум. Поява екстремуму на залежності

$\rho(x,T)$ у напівпровіднику електронного типу провідності є результатом зміни співвідношення наявних іонізованих акцепторних та донорних станів на користь акцепторів. Справді, за концентрацій домішkových атомів Cr, $x > 0,03$, знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ стає додатним, а дірки є основними носіями струму. Це можливо, як зазначено вище, лише під час заміщення у позиції $4c$ атомів Co на атоми Cr. Однак це мало б привести до збільшення значень періоду елементарної комірки атомів $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$. Ми ж у експерименті простежуємо монотонне зменшення.

Можемо припустити, що в напівпровіднику $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ одночасно з різною швидкістю відбувається як заміщення у позиції $4c$ атомів Co на атоми Cr, що генерує акцепторні стани, так і зайняття атомами Cr кристалографічної позиції $4a$, що генерує донорні стани. Наведені експериментальні результати не дають змоги отримати числові значення швидкості генерування акцепторних та донорних станів, що можна зробити лише під час зіставлення результатів експериментальних вимірювань структурних та кінетичних властивостей із моделюванням цих властивостей за різних варіантів просторового розміщення атомів у вузлах комірки. Однак ці дослідження виходять за межі цієї роботи.

4. Висновки

За результатами дослідження структурних, кінетичних та енергетичних властивостей напівпровідника $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$, отриманого легуванням TiCoSb атомами Cr, уведеними у структуру шляхом заміщення у позиції $4c$ атомів Co, визначено, що у $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ одночасно у різних співвідношеннях залежно від концентрації Cr генеруються структурні дефекти донорної та акцепторної природи, а в забороненій зоні з'являються відповідні енергетичні стани. З'ясовано, що за всіх температур та концентрацій $x = 0-0,02$ електрони є основними носіями струму, а швидкість генерування донорів переважає швидкість генерування акцепторів. За концентрацій $x > 0,02$ швидкість генерування акцепторів переважає швидкість генерування донорів, а за $x > 0,03$ знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ зразків $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ стає додатним і дірки є основними носіями струму.

5. Подяка

Роботу виконано в рамках гранту МОН України № 0124U000989 та за часткової підтримки Simons Foundation (№ 1290588).

1. Romaka V. A., Stadnyk Yu. V., Krayovskyy V. Ya., Romaka L. P. et al. The latest heat-sensitive materials and temperature transducers // Lviv Polytechnic Publishing House. Lviv, 2020. 612 p. DOI: <https://opac.lpnu.ua/bib/1131184> (in Ukrainian).
2. Romaka V. A., Stadnyk Yu. V., Akselrud L. G., Romaka V. V. et al. 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: 10.1134/S1063782608070014
3. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Cryst. 2014. Vol. 47(2). P. 803–805. DOI: doi.org/10.1107/S1600576714001058
4. Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P. et al. First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52. P. 188–209. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.188>

5. *Moruzzi V., Janak J., Williams A.* Calculated Electronic Properties of Metals // Pergamon Press. New York, 1978. 188 p. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-022705-4.50002-8>
6. *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>
7. *Mott N. F., Davis E. A.* Electronic Processes in Non-crystalline Materials // Clarendon Press. Oxford, 1979. 590 p. DOI: <https://doi.org/10.1002/crat.19720070420>

STUDY OF SEMICONDUCTOR SOLID SOLUTION $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$

Yu. Stadnyk^{1*}, L. Romaka¹, A. Horyn¹, V. Romaka², T. Lukovskii²

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: stadnykyu@gmail.com

The electrokinetic and energetic properties of the semiconductor solid solution $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ were investigated in the ranges $T = 80\text{--}400\text{ K}$, $x = 0\text{--}0.10$. Samples were prepared using an electric arc furnace by direct arc melting of the constituent elements under a purified argon atmosphere (Ti sponger were used as getter). The alloys were annealed at 1073 K for 720 hours and then cold water quenched. Phase analysis was performed using X-ray powder diffraction patterns of the synthesized samples. The elemental and phase compositions of the synthesized samples were examined by Scanning Electron Microscopy (SEM) using Tescan Vega 3 LMU scanning microscope. X-ray phase analysis of $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ samples showed the absence of traces of impurity phases, except for the main phase, which is indexed in the MgAgAs structure type (space group $F4\text{-}3m$). The temperature dependencies of electrical resistivity ($\rho(T)$) were measured employing two-probe method on 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.

It has been established that in the $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ solid solution both structural defects of acceptor and donor nature are simultaneously generated in different ratios depending on the Cr concentration, and corresponding energy states appear in the band gap. It was established that at all temperatures and concentrations $x = 0\text{--}0.02$, electrons are the main current carriers, and the rate of generation of donors is greater than the rate of generation of acceptors. At concentrations $x > 0.02$, the rate of generation of acceptors exceeds the rate of generation of donors, and for $x > 0.03$, the sign of the thermo-power coefficient $\alpha(x, T)$ of $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ becomes positive and holes are the main current carriers. For modeling of the behavior of the Fermi level ε_F , the band gap ε_g , and the kinetic properties of the $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ samples, the distribution of the density of electronic states (DOS) was calculated for the ordered variant of the crystal structure.

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

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2023

Прийнята до друку 09.09.2024