

УДК 548.736.4

**ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ КРИСТАЛІЧНОЇ ТА ЕЛЕКТРОННОЇ
СТРУКТУР НАПІВПРОВІДНИКОВОГО ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ
 $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$**

А. Горинь¹, В. В. Ромака², В. Крайовський², З. Рикавець²

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

² Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: a_horyn@lnu.edu.ua

Досліджено кристалічну та електронну структури напівпровідникового твердого розчину $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ (структурний тип MgAgAs) в концентраційних межах $x = 0\text{--}0,15$. Показано, що експериментально встановлена швидкість зміни періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ є меншою, ніж у випадку розрахунку під час зайняття атомами Ga кристалографічної позиції $4b$ атомів Sn. З'ясовано, що в процесі заміщення атомів Sn у вихідній сполуці TiNiSn атомами Ga в твердому розчині $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ одночасно з акцепторними генеруються структурні дефекти донорної природи у вигляді вакансій у кристалографічній позиції $4b$ атомів Sn.

Ключові слова: кристалічна та електронна структура, рівень Фермі, дефекти.

У праці [1] з'ясовано, що характер зміни температурних та концентраційних залежностей питомого електроопору (ρ), коефіцієнта термо-ерс (α) та положення рівня Фермі (ϵ_F) твердого розчину $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ не узгоджується з прогнозованою їхньою поведінкою. Заміщення атомів Sn у вихідній сполуці TiNiSn (структурний тип MgAgAs) [2] атомами Ga, які містять на зовнішньому енергетичному рівні на один p -електрон менше, ніж атоми Sn, мало би супроводжуватися генеруванням у твердому розчині $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ структурних дефектів акцепторної природи. У такому разі повинен змінитися тип основних носіїв струму з електронів на дірки, що повинно відобразитись у зміні знаку коефіцієнта термо-ерс з від'ємного на додатний. Рівень Фермі ϵ_F мав би дрейфувати від краю зони провідності, де він розташовується для вихідної сполуки TiNiSn , до валентної зони з подальшим її перетином за певних концентрацій Ga (перехід провідності діелектрик–метал) [3].

Однак експериментальні дослідження температурних і концентраційних залежностей електрокінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ показали, що для усіх значень концентрації атомів Ga та температур знак коефіцієнта термо-ерс залишається від'ємним. Отже, основними носіями електрики в $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ залишаються електрони. Така поведінка коефіцієнта термо-ерс можлива лише у двох випадках:

- концентрація домішкових атомів Ga (генерованих структурних дефектів акцепторної природи) є недостатньою, щоб локалізувати на акцепторах усі вільні електрони;

– у твердому розчині $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, поряд зі структурними дефектами акцепторної природи під час зайняття атомами Ga кристалографічної позиції $4b$ атомів Sn, генеруються структурні дефекти донорної природи за невідомим механізмом.

Дослідження особливостей кристалічної та електронної структур напівпровідникового твердого розчину $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ допомагає виявити причину невідповідності очікуваної поведінки кінетичних та енергетичних параметрів з результатами експерименту [1], що дає змогу прогнозувати та отримувати матеріали з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

Структурні дослідження підтвердили результат [4] стосовно неупорядкованості кристалічної структури базового напівпровідника $n\text{-TiNiSn}$, суть якої полягає у повному заповненні атомів Ni позиції $4c$ ($\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$) та атомів Sn – позиції $4b$ ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), а також частковому, до $\sim 1\%$, зайнятті атомами Ni ($3d^8 4s^2$) кристалографічної позиції $4a$ (0 0 0) атомів Ti (атом Ni володіє більшими числом d -електронів), що власне і породжує структурні дефекти донорної природи («априорне» легування донорами [3]), а електрони є основними носіями електрики.

Уточнення кристалічної структури $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ методом порошку з одночасним уточненням ізотропних параметрів атомного заміщення та зайнятості кристалографічної позиції Ti ($4a$) показало, що найменше значення коефіцієнта невідповідності моделі кристалічної структури та масиву брегівських відбиттів отримано для моделі, в якій зайнятість позиції атомів Ti $4a$ становить 100% для $x \geq 0,01$. Іншими словами, уведені у структуру атоми Ga упорядковують кристалічну структуру $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ («заліковують» структурні дефекти), а атоми Ni покидають позицію атомів Ti ($4a$). У той же час, зважаючи на точність рентгенівського методу аналізу кристалічної структури, зафіксувати будь-які структурні зміни в інших кристалографічних позиціях $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ не вдалося.

Процес упорядкування кристалічної структури $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, крім структурних особливостей, вносить суттєвий вклад у перерозподіл густини електронних станів. Так, якщо у вихідній сполуці TiNiSn існують структурні дефекти донорної природи як наслідок витіснення до $\sim 1\%$ атомів Ti атомами Ni [4], то процес легування напівпровідника атомами Ga та упорядкування кристалічної структури супроводжується, з одного боку, зменшенням кількості донорів, оскільки атоми Ni покидають позицію атомів Ti. З іншого боку, оскільки атом Ga ($3d^{10} 4s^2 4p^1$) володіє одним p -електроном менше, ніж атоми Sn ($4d^{10} 5s^2 5p^2$), то у кристалі генеруються структурні дефекти акцепторної природи. Можемо стверджувати, що у $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ одночасно відбувається два процеси:

– зменшення кількості структурних дефектів донорної природи (атоми Ni покидають позицію $4a$ атомів Ti);

– збільшення кількості акцепторів (атоми Ga займають позицію $4b$ атомів Sn).

Моделювання зміни значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ у випадку зайняття атомами Ga кристалографічної позиції $4b$ атомів Sn показало, що зменшення значень періоду $a(x)$ відбувається набагато швидше, ніж показують результати експерименту (рис. 1, крива 2). З'ясовано, що тестування зразків $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ за допомогою рентгенівського фазового аналізу [1], яким визначено відсутність на дифрактограмах слідів інших фаз та монотонне зменшення значень $a(x)$ $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ (рис. 1, крива 1), є недостатнім для випадків, коли досліджуються фізичні властивості матеріалів.

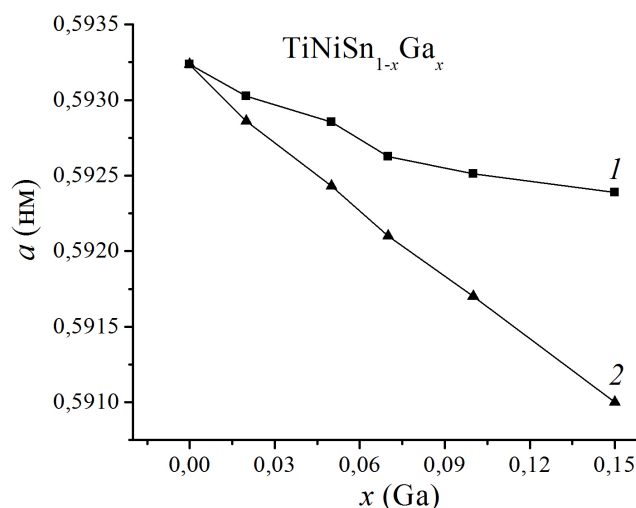


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$:
1 – експеримент; 2 – розрахунок

Отже, поведінка зміни періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ та результати кінетичних досліджень (від’ємні значення коефіцієнта термо-ерс) [1] свідчать про існування у кристали невідомого досі джерела структурних дефектів донорної природи.

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ϵ_F , ширини забороненої зони ϵ_g та кінетичних характеристик $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ проведено розрахунок густини електронних станів (DOS). Беручи до уваги результати структурних досліджень, розрахунок DOS проведено для випадку упорядкованого варіанта структури $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ за умови зайняття атомами Ga кристалографічної позиції атомів 4b атомів Sn. Як випливає з рис. 2, під час уведення в n - TiNiSn найменш досяжних в експерименті концентрацій акцепторної домішки Ga рівень Фермі ϵ_F починає дрейфувати від зони провідності ϵ_C , на відстані $\sim 16,9$ меВ від якої він розташовувався [4], у напрямі валентної зони ϵ_V , яку перетне за певних концентрацій Ga. За перетину рівнем Фермі ϵ_F середини забороненої зони ($x \approx 0,025$) і подальшому русі у напрямі валентної зони зміниться тип провідності напівпровідника, а основними носіями струму стають дірки.

Розрахунок електронної структури твердого розчину $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ дає змогу прогнозувати його характеристики, зокрема коефіцієнта термо-ерс. Для розрахунку коефіцієнта термо-ерс α як робочу формулу використано співвідношення [3]:

$$\alpha = \frac{2\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left(\frac{d}{d\epsilon} \ln g(\epsilon_F) \right),$$

де $g(\epsilon_F)$ – густина станів на рівні Фермі. На рис. 3, як приклад, показано зміну значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ за різних температур. Варто зауважити, що за усіх температур коефіцієнт термо-ерс змінює знак з від’ємного на додатний при $x \geq 0,025$, засвідчуючи зміну типу основних носіїв струму від електронів до дірок. У той же час експериментальні дослідження [1] показали, що у $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ не відбувається зміна типу основних носіїв, й електрони продовжують визначати провідність напівпровідника.

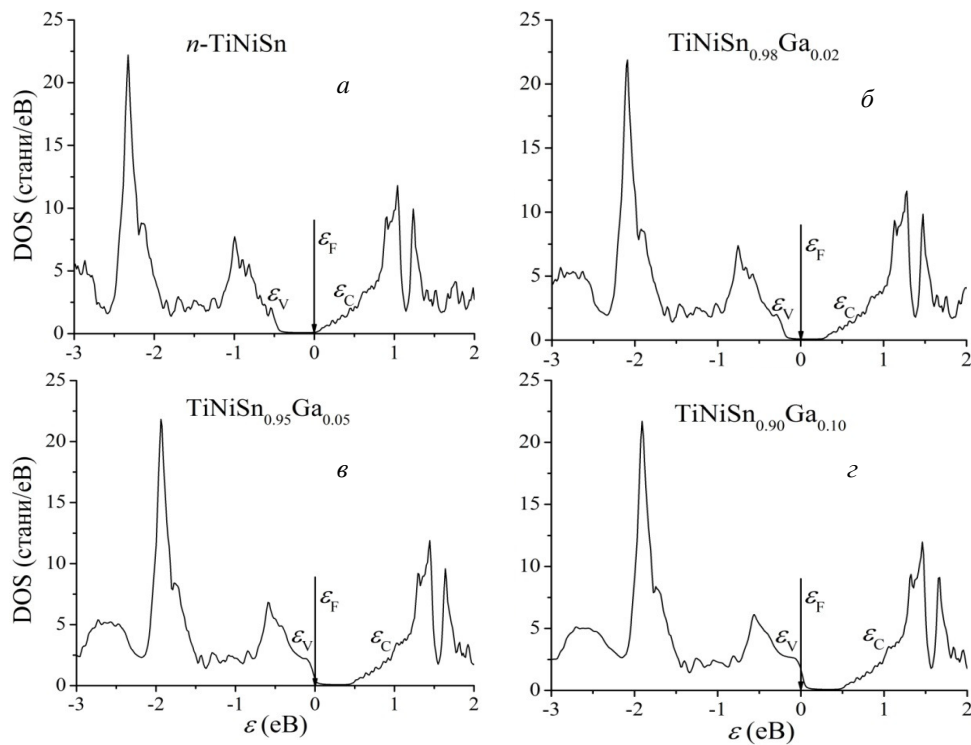


Рис. 2. Розрахунок густини електронних станів DOS $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ за умови зайняття атомами Ga кристалографічної позиції $4b$ атомів Sn: $a - x = 0$; $b - x = 0,02$; $v - x = 0,05$; $z - x = 0,10$

Отже, результати розрахунку густини електронних станів та коефіцієнта термо-ерс для $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, виконані за умови зайняття атомами Ga кристалографічної позиції $4b$ атомів Sn, не узгоджуються з результатами експерименту [1] і також свідчать про існування у кристалі невідомого джерела структурних дефектів донорної природи.

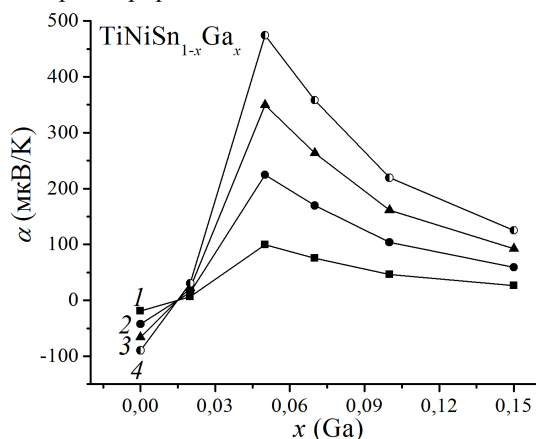


Рис. 3. Розрахунок зміни значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ для $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ за температур: 1 – 80 К; 2 – 180 К; 3 – 280 К; 4 – 380 К

У праці [3] ми запропоували методику отримання інформації про структуру кристала, яка недоступна під час використання рентгенівських методів дослідження. Суть методики полягає у тому, що шукають таке просторове розташування атомів у вузлах кристалічної ґратки напівпровідника, за якого отримують адекватність результатів розрахунку розподілу електронної структури з результатами, отриманими з експериментальних досліджень, зокрема зміни положення рівня Фермі ϵ_F .

Використовуючи прив'язку до числових значень енергії активації з рівня Фермі ϵ_F у зони неперервних енергій ϵ_1^p $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, шукали ступінь компенсації, яка забезпечить експериментально визначену швидкість руху рівня Фермі, отриману в [1]. Розрахунки DOS проведені для різних варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки, так і ступеня зайнятості кристалографічної позиції $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ власними або чужими атомами. Вважаємо, що найбільш прийнятним є варіант розташування атомів, який передбачає появу певної кількості вакансій (y) позиції атомів Sn ($4b$) (рис. 4). У цьому випадку формула сполуки зміниться: $\text{TiNiSn}_{1-x-y}\text{Ga}_x$, а кристалічна структура залишиться упорядкованою. Обчислена на цій основі швидкість руху рівня Фермі ϵ_F у напрямі зони провідності у межах похибки обчислень збігається з результатами руху рівня Фермі, отриманими з температурних залежностей питомого електроопору [1].

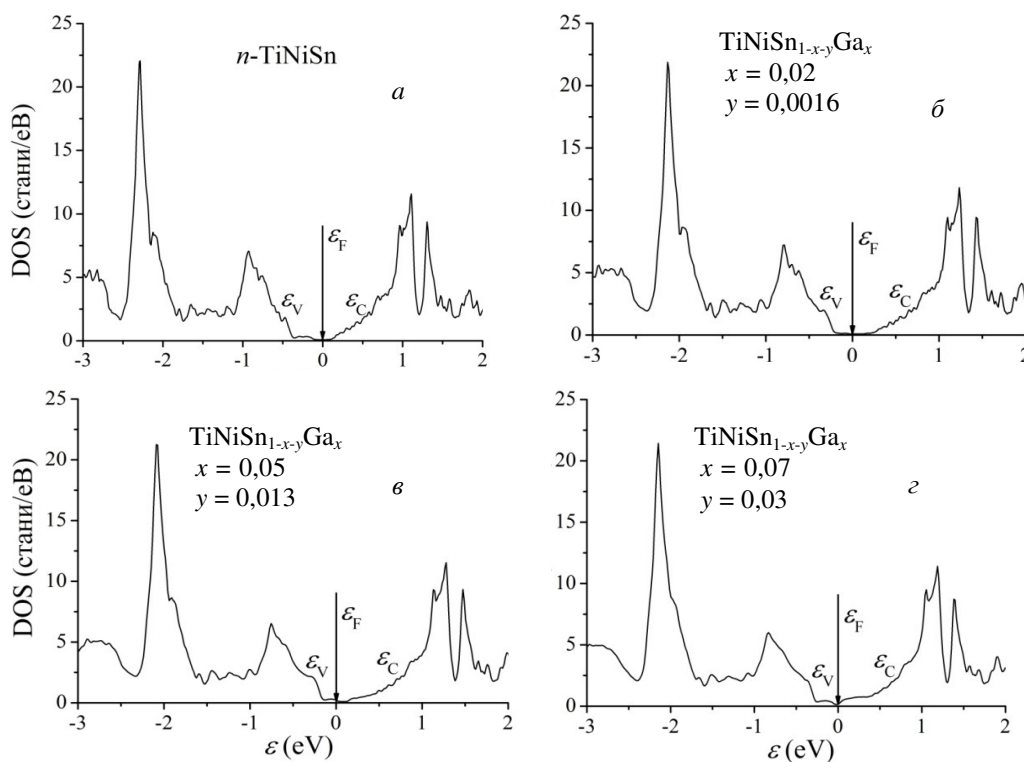


Рис. 4. Розрахунок густини електронних станів DOS $\text{TiNiSn}_{1-x-y}\text{Ga}_x$ при одночасному зайнятті атомами Ga позиції $4b$ атомів Sn (x) та генерування у ній вакансій (y):
 $a - x = 0, y = 0$; $b - x = 0,02, y = 0,0016$; $v - x = 0,05, y = 0,013$; $z - x = 0,07, y = 0,03$

Отже, внаслідок комплексного дослідження кристалічної та електронної структур, електрокінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ визначено механізми одночасного генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які змінюють ступінь компенсації термоелектричного матеріалу і визначають механізми електропровідності. Отримані результати спроможні прогнозувати та отримувати концентрації домішкових атомів Ga, за яких ефективність перетворення теплової енергії в електричну буде максимальною.

Роботу виконано в рамках грантів МОН України № 0115U003257 та 114U005464.

1. Ромака Л., Стадник Ю., Ромака В. А. та ін. Дослідження особливостей кінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2017. Вип. 58. С. 146–154.
2. Сколоздра П. В., Стадник Ю. В., Стародінова О. Э. Кристаллическая структура и магнитные свойства соединений $\text{MeMe}'\text{Sn}$ ($\text{Me}=\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Me}=\text{Co, Ni}$) // Укр. физ. журн. 1986. Т. 31. № 8. С. 1258.
3. Ромака В. А., Ромака В. В., Стадник Ю. В. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування. Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2011. 488 с.
4. Romaka V. A., Rogl P., Romaka V. V. et al. Features of “a priori” heavy doping of the n - TiNiSn intermetallic semiconductor // Semiconductors. 2011. Vol. 45. P. 850–856.

INVESTIGATION OF CRYSTAL AND ELECTRONIC STRUCTURES PECULIARITIES OF $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ SEMICONDUCTIVE SOLID SOLUTION

A. Horyn¹, V. V. Romaka², V. Krayovskyy², Z. Rykavets²

¹Ivan Franko Lviv National University,
Kyryla & Mephodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;

²National university “Lvivska Politechnika”,
S. Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine
e-mail: a_horyn@franko.lviv.ua

The crystal and electronic structures of $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ semiconductive solid solution (MgAgAs structure type) were investigated in the concentration range $x = 0\text{--}0.15$. The crystal structure refinement showed that the introduction of Ga atoms into partly disordered (up to 1 % Ni atoms in Ti (4a) site) TiNiSn compound led to ordering of this crystal structure. It was shown that experimentally determined the variation rate of the $a(x)$ lattice parameter for $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ was lower than calculated

one at occupation of Sn(4b) atomic sites by Ga atoms. Also thermopower values calculated by density of states at the Fermi level ($g(\epsilon_F)$) changes sign from negative to positive at $x \geq 0.025$, that is not consistent with experimental data. Therefore it was established that upon substitution of Ga atoms in the TiNiSn initial compound for Sn ones in TiNiSn_{1-x}Ga_x solid solution acceptor defects are generated simultaneously with structural defects of donor nature in the form of vacancies in the 4b crystallographic positions of Sn atoms. Consequently, the velocity of the Fermi level motion to the conduction band is consistent with experimental results of temperature dependencies of the electrical resistivity.

Key words: crystal and electronic structure, Fermi level, defects.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2016

Прийнята до друку 04.01.2017