

УДК 548.736.4

**ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ КІНЕТИЧНИХ ТА ЕНЕРГЕТИЧНИХ
ХАРАКТЕРИСТИК НАПІВПРОВІДНИКОВОГО ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ
TiNiSn_{1-x}Ga_x**

**Л. Ромака¹, Ю. Стадник¹, В. А. Ромака², В. Крайовський²,
А. Горинь¹, О. Лах³**

¹Львівський національний університет ім. І.Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail:romakal@franko.lviv.ua;

²Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна;

³ПАТ НВО “Термоприлад”,
вул. Наукова, 3, 79060 Львів, Україна

Досліджено температурні та концентраційні залежності електрокінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину TiNiSn_{1-x}Ga_x (структурний тип MgAgAs) в інтервалі концентрацій $x=0-0,15$ та температур $T=80-380$ К. Визначено, що введення у сполуку TiNiSn атомів Ga шляхом заміщення Sn супроводжується зменшенням значень питомого електроопору TiNiSn_{1-x}Ga_x (при 80 К від значень $\rho(x=0,05) = 975,3$ мкОм·м до $\rho(x=0,15) = 55,9$ мкОм·м) та коефіцієнта термо-ерс (за температури 380 К від значень $\alpha(x=0,02)=-349,7$ мкВ/К до $\alpha(x=0,15)=-49,3$ мкВ/К), проте не приводить до зміни типу основних носіїв струму. Висловлене припущення про існування у TiNiSn_{1-x}Ga_x кількох механізмів генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи.

Ключові слова: твердий розчин, електропровідність, коефіцієнт термо-ерс.

Одним зі способів отримання термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну є генерування у кристалі структурних дефектів донорної і/або акцепторної природи, що за певних умов суттєво змінює значення коефіцієнта термо-ерс та питомого електроопору [1]. Інтерметалічні напівпровідники структурного типу MgAgAs (фази пів-Гейслера), зокрема TiNiSn, ZrNiSn і HfNiSn, є перспективними матеріалами для використання як робочих елементів термоелектричних генераторів струму [1–5]. Дослідження структурних, кінетичних та магнітних характеристик твердого розчину TiNiSn_{1-x}In_x [6] виявило складний механізм входження атомів In у структуру. У [6] показано, що, незважаючи на меншу кількість *p*-електронів In порівняно з атомами Sn, в твердому розчині TiNiSn_{1-x}In_x одночасно генеруються структурні дефекти акцепторної та донорної природи, а рівень Фермі ϵ_F залишається ближчим до рівня протікання зони провідності, ніж до валентної зони, про

що свідчили від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс. Відсутність зміни знаку значень коефіцієнта термо-ерс з від'ємного на додатний простежується і в межах твердого розчину $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Al}_x$ [7]. Під час дослідження подібного твердого розчину $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{In}_x$ [8] виявлено, що атоми In займають лише кристалографічну позицію Sn, зумовлюючи при $x \approx 0,02$ зміну типу основних носіїв струму з електронів на дірки, а рівень Фермі ε_F рухається у напрямі валентної зони.

Наведені нижче результати дослідження кінетичних та енергетичних характеристик $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ є першим етапом вивчення природи генерованих у структурі твердого розчину структурних дефектів, які визначають його механізми електропровідності і допомагають визначити чинники, які зумовлюють різні способи входження домішкових атомів у структуру сполуки TiNiSn .

Зразки $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, $x = 0,01-0,15$, масою 2 г синтезовано з чистих металів (вміст основного компонента до 99,9 мас. %) методом електродугового плавлення компонентів з подальшим гомогенізувальним відпалюванням при 1070 К упродовж 720 год. Для синтезованих зразків досліджували кристалографічні характеристики, область існування, температурні та концентраційні залежності питомого електроопору опору (ρ), коефіцієнта термо-ерс (α) та положення рівня Фермі ε_F за температур $T=80-380$ К. Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням дифрактометра ДРОН-2.0 М (FeK_α -випромінювання), питомий електроопір вимірювали двозондовим методом, а диференціальну термо-ерс – потенціометричним щодо міді в інтервалі температур 80–380 К.

Рентгенівський фазовий аналіз засвідчив, що всі зразки $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ є однофазними: дифрактограми індексуються у структурному типі MgAgAs і на них немає слідів інших фаз. У межах твердого розчину період елементарної комірки зменшується від $a = 0,59325(1)$ нм ($x=0$) до $a = 0,59238(3)$ нм ($x=0,15$). Оскільки атомний радіус Ga ($r_{\text{Ga}} = 0,141$ нм) є меншим за такий у Sn ($r_{\text{Sn}}=0,162$ нм), то монотонне зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ також слугує доказом заміщення атомів Sn на атоми Ga (рис. 1).

Зважаючи, що атоми Ga ($3d^{10}4s^24p^1$) містять на один p -електрон менше, ніж атоми Sn ($4d^{10}5s^25p^2$), зайняття атомами Ga кристалографічної позиції атомів Sn повинно супроводжуватися генеруванням у зразках $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ структурних дефектів акцепторної природи, отже, можна очікувати, що зміниться тип основних носіїв струму з електронів на дірки, що відобразатиметься у зміні знаку коефіцієнта термо-ерс з від'ємного на додатний.

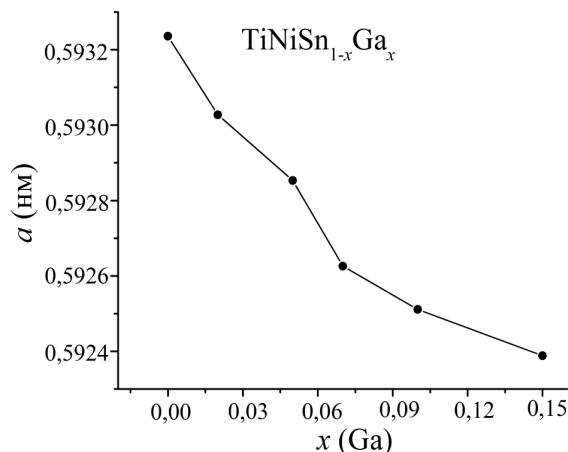
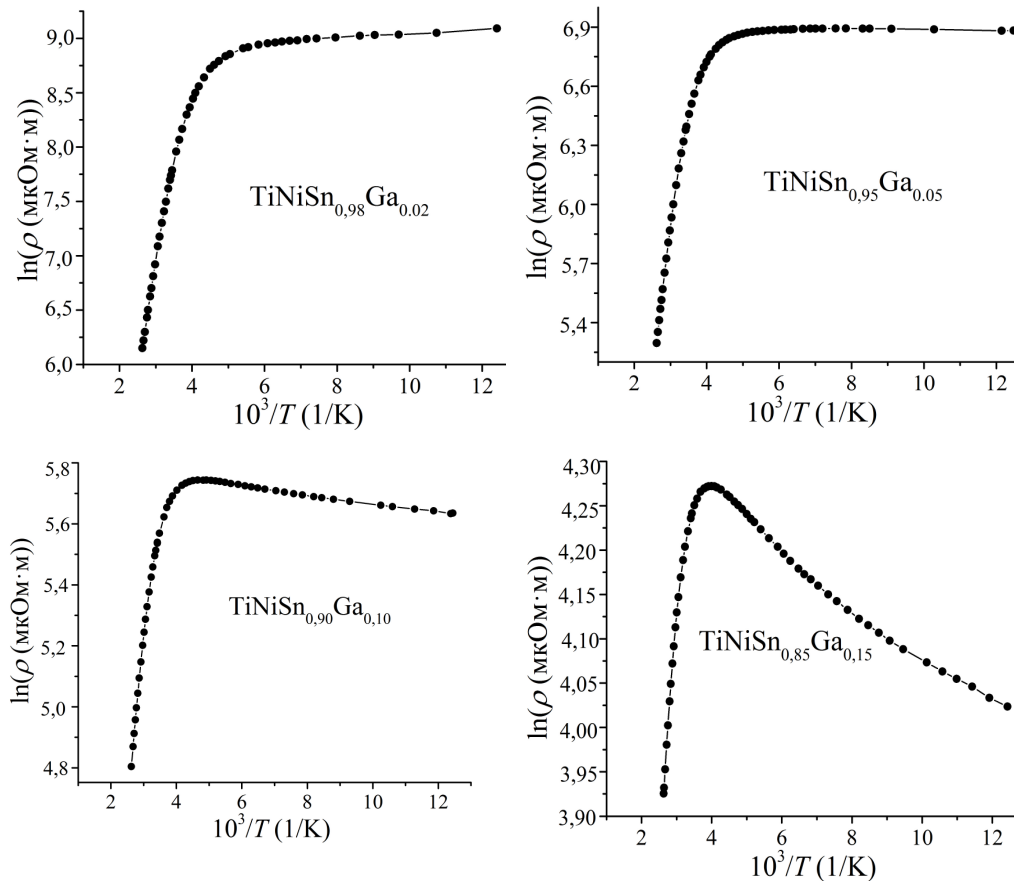


Рис. 1. Зміна періоду елементарної комірки $a(x)$ твердого розчину $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$

Температурні та концентраційні залежності питомого опору $\ln\rho(1/T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ для $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, $x = 0,01-0,15$ є типовими для напівпровідників (рис. 2–4). Як бачимо з рис. 2, для всіх зразків $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ на залежностях $\ln\rho(1/T)$ наявні високотемпературні активаційні ділянки, що свідчить про розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні, з якого відбувається активація носіїв струму з зони неперервних енергій. Так, введення у сполуку TiNiSn найменшої в експерименті концентрації атомів Ga шляхом заміщення Sn супроводжується стрімким збільшенням значень питомого електроопору $\rho(x)$ (рис. 3, a), наприклад, за 80 K, від значень $\rho(x=0)=56,5$ мкОм·м до $\rho(x=0,02)=8885,2$ мкОм·м. Така поведінка $\rho(x)$ може бути пояснена генеруванням у кристалі структурних дефектів акцепторної природи, енергетичні рівні яких розташовані у забороненій зоні напівпровідника, які захоплюють вільні електрони, зменшуючи їхню концентрацію.

Попередні дослідження сполуки TiNiSn засвідчили невпорядкованість її структури внаслідок часткового (~1%) зайняття атомами Ni кристалографічної позиції $4a$ атомів Ti [9], що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи, оскільки Ni має набагато більше вільних $3d$ -електронів. У такому разі електропровідність сполуки TiNiSn визначають вільні електрони, які постачають у кристал генеровані донори. З іншого боку, генеровані у $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ акцептори захоплюють вільні електрони (“виморожування” електронів), зменшуючи їхню кількість n , що приводить до збільшення значень питомого електроопору, оскільки $\rho \sim 1/n$.

Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору ρ $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$

Наявність екстремуму на залежності $\rho(x)$ при $x = 0,02$ (рис. 3, *a*) та зменшення значень питомого електроопору $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ за більших концентрацій домішкових атомів Ga, наприклад, за 80 K, від значень $\rho(x=0,05)=975,3$ мкОм·м до $\rho(x=0,10) = 280,1$ мкОм·м та $\rho(x=0,15)=55,9$ мкОм·м свідчить, що у кристалі стрімко наростає кількість вільних носіїв струму. *A priori* очікувалося, що такими вільними носіями струму будуть дірки, які визначатимуть електропровідність напівпровідникового твердого розчину $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$.

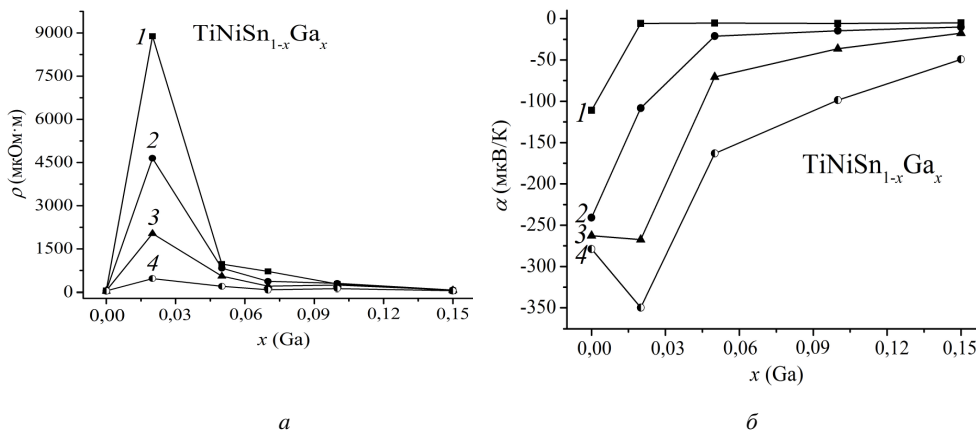


Рис. 3. Зміна значень питомого електроопору ρ (а) та коефіцієнта термо-ерс α (б) $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ за різних температур: 1 – $T = 80$ К; 2 – $T = 250$ К; 3 – $T = 300$ К; 4 – $T = 380$ К

У той же час, поведінка коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ (рис. 3, б) та $\alpha(1/T)$ (рис. 4) $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ виявилася неочікуваною. Уведення у сполуку TiNiSn домішкових атомів Ga супроводжується зменшенням значень коефіцієнта термо-ерс, наприклад, за температури 80 К, від $\alpha(x=0) = -110,9$ мкВ/К до $\alpha(x=0,02) = -5,7$ мкВ/К та $\alpha(x=0,15) = -5,2$ мкВ/К, а за температури 380 К від значень $\alpha(x=0,02) = -349,7$ мкВ/К до $\alpha(x=0,15) = -49,3$ мкВ/К. Однак усі значення коефіцієнта термо-ерс залишилися від'ємними. Якщо від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс у випадку сполуки TiNiSn є зрозумілими і пов'язані з неупорядкованістю її кристалічної структури та генеруванням структурних дефектів донорної природи у кристалографічній позиції атомів Ti (4а), то від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ для усіх складів та досліджуваних температур засвідчують, що основними носіями струму і надалі залишаються електрони.

Отриманий результат не відповідає прогнозам, за яких у кристалі повинні генеруватися лише структурні дефекти акцепторної природи, а також нагадує поведінку кінетичних характеристик у випадку введення у структуру сполуки TiNiSn іншого p -елемента In. Така поведінка коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ (рис. 3, б) показує, що у кристалі $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ генеруються також структурні дефекти донорної природи за невідомим досі механізмом, причому сумарна концентрація донорів переважає концентрацію генерованих акцепторів.

З високотемпературних активаційних ділянок залежностей $\ln\rho(1/T)$ $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ обчислено значення енергії активації з рівня Фермі ε_F у зони неперервних енергій ε_1^p , а з залежностей $\alpha(1/T)$ – значення енергії активації ε_1^a , які пропорційні амплітуді модуляції зон неперервних енергій. Отже, якщо значення коефіцієнта термо-ерс для усіх складів та температур свідчить про електрони як основні носії електрики, то високотемпературна активаційна ділянка на залежностях $\ln\rho(1/T)$ відображає складний процес одночасного

термічного закиду електронів з домішкової донорної зони у зону провідності та дірок у валентну зону. При цьому, концентраційна складова вільних електронів переважає таку для дірок.

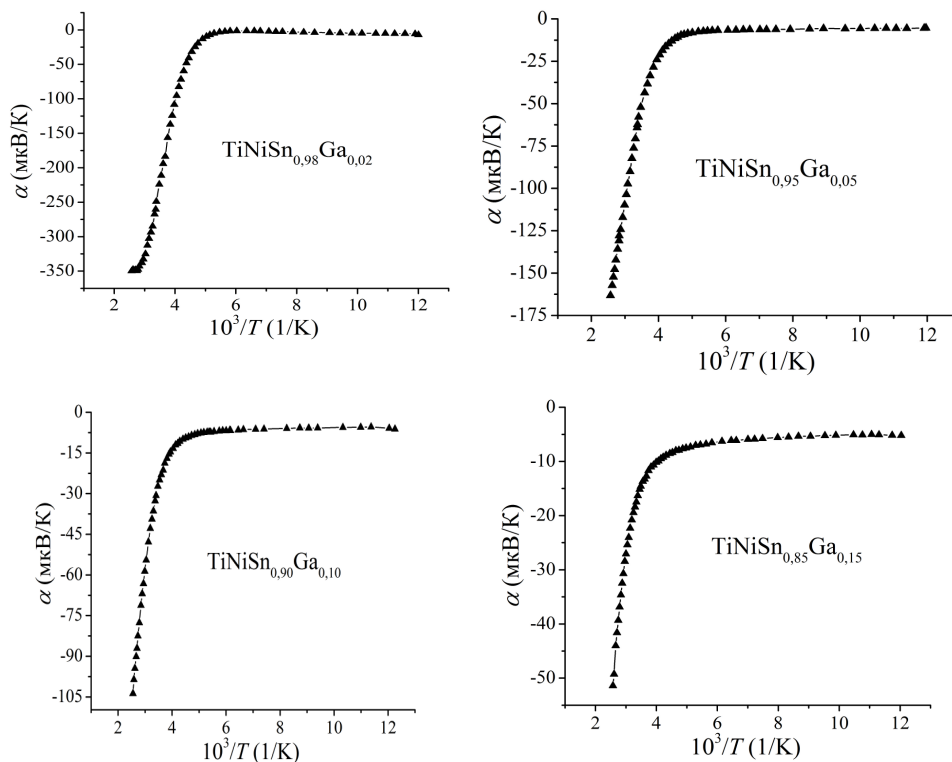


Рис. 4. Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс α $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$

У цьому контексті цікаво простежити характер зміни енергетичних характеристик $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, отриманих з експериментальних досліджень (рис. 5). Стрімке збільшення значень енергії активації ε_1^p від 16,9 меВ для $x=0$ до $\varepsilon_1^p(x=0,02)=193,2$ меВ однозначно показує, що рівень Фермі ε_F рухається у напрямі валентної зони і суттєво віддаляється від дна зони провідності, що може бути спричинене лише введенням у кристал акцепторів, які збільшили ступінь компенсації напівпровідника (співвідношення акцепторів та донорів). Із лінійного характеру поведінки $\varepsilon_1^p(x)$ на ділянці концентрацій $x = 0-0,02$ можна стверджувати, що рівень Фермі ε_F віддаляється від краю зони провідності зі швидкістю $\Delta\varepsilon_F/\Delta x = 88,2$ меВ/%Ga. Отриманий результат логічний, оскільки ми

збільшуємо концентрацію домішки Ga за лінійним законом, то за таким же законом у $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ повинні генеруватися структурні дефекти акцепторної природи.

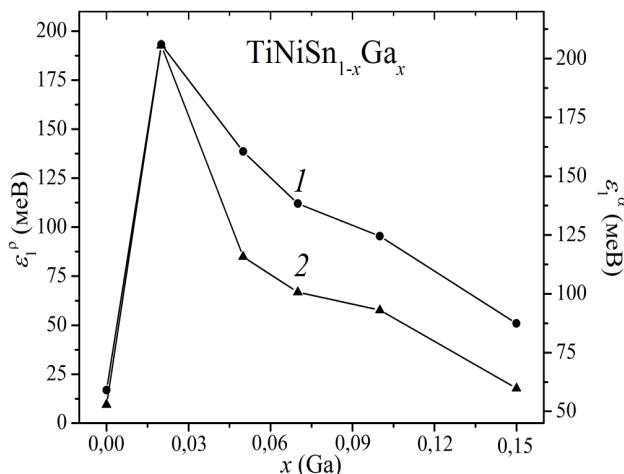


Рис. 5. Зміна значень енергій активації ε_1^c (1) та ε_1^d (2) $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$

Однак подальше збільшення концентрації атомів Ga у $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, $x > 0,02$ призводить до зменшення значень енергії активації ε_1^p (рис. 5), що свідчить про реверсний рух рівня Фермі ε_F тепер у напрямі зони провідності, оскільки значення коефіцієнта термоерс залишаються від'ємними (рис. 3, б, 4). Так, значення енергії активації ε_1^p зменшуються від $\varepsilon_1^p(x=0,05)=138,6$ меВ до $\varepsilon_1^p(x=0,10)=95,4$ меВ та $\varepsilon_1^p(x=0,15)=50,9$ меВ (рис. 5), а швидкість руху рівня Фермі ε_F на ділянці концентрацій $x = 0,10-0,15$ становить $\Delta\varepsilon_F/\Delta x=8,5$ меВ/%Ga. З отриманого результату випливає, що, незважаючи на генерування у кристалі значного числа акцепторів ($p=2,9 \cdot 10^{21}$ см⁻³ для $x=0,15$), концентрація електронів є більшою. Виникає запитання, а за яким механізмом генеруються у кристалі структурні дефекти донорної природи, які є джерелом вільних електронів?

Цікавою є зміна значень енергії активації $\varepsilon_1^a(x)$, яка пропорційна амплітуді модуляції зон неперервних енергій $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ та відображає ступінь компенсації напівпровідника. З рис. 5 бачимо, що для TiNiSn амплітуда модуляції становить $\varepsilon_1^a(x=0)=52,9$ меВ, а введення у напівпровідник електронного типу провідності найменшої в експерименті концентрації домішки Ga стрімко збільшує ступінь компенсації, вказуючи на появу у кристалі дефектів протилежного знаку – акцепторів, про що свідчить ріст значень амплітуди модуляції $\varepsilon_1^a(x=0,02)=205,6$ меВ. Утім, основними носіями електрики залишаються електрони.

Подальше збільшення концентрації атомів Ga у $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, $x > 0,02$, супроводжується зменшенням значень енергії активації $\varepsilon_1^a(x)$ від $\varepsilon_1^a(x=0,05)=115,8$ меВ до $\varepsilon_1^a(x=0,10)=93,03$ меВ та $\varepsilon_1^a(x=0,15)=59,8$ меВ, що свідчить про зменшення ступеня компенсації і появу в кристалі електронів за невідомим механізмом, сумарна концентрація яких переважає концентрацію генерованих дірок.

Отримані результати не можуть бути пояснені без детального вивчення механізмів генерування структурних дефектів у $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$, які визначають електронну структуру та властивості твердого розчину, чому присвячена наступна наша праця.

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

1. *Ромака В. А., Ромака В. В., Стадник Ю. В.* Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування. Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2011. 488 с.
2. *Downie R. A., Smith R. I., Maclaren D. A., Bos J.-W. G.* Metal distributions, efficient n -type doping, and evidence for in-gap states in TiNiM_ySn ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) half-Heusler nanocomposites // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27. P. 2449–2459.
3. *Kimura Y., Tanoguchi T., Kita T.* Vacancy site occupation by Co and Ir in half-Heusler ZrNiSn and conversion of the thermoelectric properties from n -type to p -type // *Acta Mater.* 2010. Vol. 58. P. 4354–4361.
4. *Kim S.-W., Kimura Y., Mishima Y.* High temperature thermoelectric properties of TiNiSn -based half-Heusler compounds // *Intermetallics.* 2007. Vol. 15. P. 349–356.
5. *Nolas G. S., Poon J., Kanatzidis M.* Recent Developments in Bulk Thermoelectric Materials // *MRS Bulletin.* 2006. Vol. 31(3). P. 199–205.
6. *Стадник Ю. В., Ромака В. А.* Особливості механізмів електропровідності напівпровідникового твердого розчину $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{In}_x$ // *Термоелектрика.* 2007. № 1. С. 42–50.
7. *Romaka L. P., Stadnyk Yu. V., Goryn A. M. et al.* MgAgAs structure type solid solutions as a new thermoelectric material // 16th Intern. Conf. Thermoelectrics. Germany: Proceedings, 1997. P. 516–519.
8. *Romaka V. A., Stadnyk Yu. V., Romaka V. V. et al.* Features of electrical conductivity in the n - ZrNiSn Intermetallic semiconductor heavily doped with the In acceptor impurity // *Semiconductors.* 2007. Vol. 41. P. 1041–1047.
9. *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 ELEKTROKINETIC AND ENERGY STATE
CHARACTERISTICS OF $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ SEMICONDUCTIVE SOLID SOLUTION****L. Romaka¹, Yu. Stadnyk¹, V. A. Romaka², V. Krayovskii²,
A. Horyn¹, O. Lakh³**

¹*Ivan Franko Lviv National University,
Kyryla & Mephodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;
e-mail:romakal@franko.lviv.ua;*

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

³*PAT NVO "Thermoprylad",
Naukova Str., 3, 79060 Lviv, Ukraine*

The temperature and concentration dependences of electrokinetic and energy state characteristics of semiconductive solid solution $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ (MgAgAs structure type) were studied in the concentration ranges $x = 0-0.15$ and temperature $T = 80-380$ K. The alloys were prepared by arc melting the stoichiometric amounts of the constituent elements, annealed at 1 070 K for 720 hours and cold water quenched. The electrical resistivity was measured in the temperature range 80–380 K employing two-probe method on millimeter-scale, well-shaped pieces cut by spark erosion from the polycrystalline samples. The thermoelectric power measurements were carried out using a standard differential method with pure copper as a reference material in the temperature range 80–380 K. It was established that the introduction of Ga atoms into based TiNiSn compound by substituting of Sn ones did not lead to change in the type of base carriers of current. The existence of several mechanisms for generating of structural defects with acceptor and donor nature in $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$ was suggested.

Key words: solid solution, electrical conductivity, thermopower.

Стаття надійшла до редколегії 27.10.2016
Прийнята до друку 04.01.2017