

УДК 537.32; 538.93

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ІНТЕРМЕТАЛІЧНОГО НАПІВПРОВІДНИКА n -TiNiSn, ЛЕГОВАНОГО ДОМІШКОЮ Ag

Ю. Стадник¹, Л. Ромака¹, А. Горинь^{1*}, В. А. Ромака², П. Демченко¹, 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: andriy.horyn@lnu.edu.ua

Досліджено структурні, кінетичні та енергетичні властивості інтерметалічного напівпровідника n -TiNiSn, легованого атомами Ag, у діапазонах: $T = 80\text{--}400\text{ K}$, $N_{\text{Ag}} = (0,45\text{--}6,3) \cdot 10^{-20}\text{ см}^{-3}$. Показано, що у напівпровіднику одночасно у різних співвідношеннях залежно від концентрації домішки генеруються структурні дефекти донорної та акцепторної природи, а в забороненій зоні з'являються відповідні енергетичні стани (зони). Виявлено, що за всіх температур та концентрацій $N_{\text{Ag}} = (0,45\text{--}6,3) \cdot 10^{-20}\text{ см}^{-3}$ ($x = 0,005\text{--}0,07$) електрони є основними носіями струму. За концентрацій домішкових атомів Ag $N_{\text{Ag}} = (0\text{--}0,9) \cdot 10^{-20}\text{ см}^{-3}$ ($x = 0\text{--}0,01$) швидкість генерування акцепторних станів є більшою, ніж донорних, що привело до росту питомого електроопору $\rho(x, T)$, а за концентрацій $N_{\text{Ag}} = (1,8\text{--}6,3) \cdot 10^{-20}\text{ см}^{-3}$ ($x = 0,02\text{--}0,07$) швидкість генерування донорів збільшилась. Для розуміння механізму структурних та енергетичних перетворень у n -TiNiSn, легованого атомами Ag, потрібно провести моделювання цих властивостей за різних варіантів просторового розміщення атомів у вузлах ґратки.

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

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6601.076>

1. Вступ

Термоелектричні матеріали на основі фаз пів-Гейслера (структурний тип MgAgAs, просторова група $F43m$ [1, 2]) володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [3]. Оптимізацію властивостей напівпровідникових фаз пів-Гейслера $M\text{NiSn}$ ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) для підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну виконують шляхом відповідного легування напівпровідників [4, 5]. Залежно від механізму входження домішки у структуру вихідної сполуки можуть утворюватися як напівпровідникові тверді розчини заміщення, так і включення.

У випадку твердого розчину заміщення домішковий атом заміщає у кристалографічній позиції атом базового напівпровідника, утворюючи структурний дефект донорної, акцепторної або нейтральної природи. Таке легування дає можливість прогнозовано змінювати значення питомої електропровідності σ , коефіцієнтів термо-ерс α і теплопровідності κ та отримувати високі значення

термoeлектричної добротності Z ($Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$) [3]. Під час легування напівпровідника шляхом включення домішкові атоми розташовуються у міжвузлі кристалічної ґратки, генеруючи структурні дефекти та енергетичні стани у забороненій зоні ε_g .

Автори [3] під час дослідження кристалічної структури фази пів-Гейслера TiNiSn з використанням комбінованого ($\text{CuK}_\alpha + \text{CuK}_\beta$) рентгенівського випромінювання показали, що у кристалічній структурі сполуки наявне часткове розупорядкування, яке полягає в заповненні кристалографічної позиції атомів титану $4a$ статистичною сумішшю атомів Ni та Ti. З'ясовано, що у позиції $4a$ відбувається заміщення $\sim 0,5$ % атомів Ti на Ni, а сполуку описують формулою $(\text{Ti}_{0,995}\text{Ni}_{0,005})\text{NiSn}$ [6]. Заповнення атомами Ni ($3d^8 4s^2$) кристалографічної позиції $4a$ атомів Ti ($3d^2 4s^2$) генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи, оскільки атом Ni володіє більшим числом d -електронів, ніж атом Ti. При цьому у забороненій зоні ε_g напівпровідника з'являються відповідні донорні стани.

Моделювання електронної структури методом KKR-CPA-LDA [7] та електрокінетичні дослідження фази пів-Гейслера TiNiSn підтвердили висновки структурних досліджень. Розрахунок DOS у припущенні впорядкованого варіанта структури сполуки TiNiSn показує, що вона є напівпровідником n -типу провідності, а рівень Фермі ε_F лежить на краю зони провідності (рис. 1, *a*). Однак цей варіант розрахунку DOS не узгоджується з результатами кінетичних досліджень, які показують розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g напівпровідника. Найбільш адекватним результатом є варіант кристалічної структури сполуки, за якого відбувається заміщення $\sim 0,5$ % атомів Ti на Ni, а сполуку описують формулою $(\text{Ti}_{0,995}\text{Ni}_{0,005})\text{NiSn}$ (рис. 1, *б*). Причому у кристалографічній позиції $4c$ сполуки TiNiSn з'являються вакансії. Отже, природа “априорного легування” фази пів-Гейслера TiNiSn донорами пов'язана із дефектами її кристалічної структури як результат часткового, до 0,5 ат. %, заміщення у позиції $4a$ атомів Ti на атоми Ni.

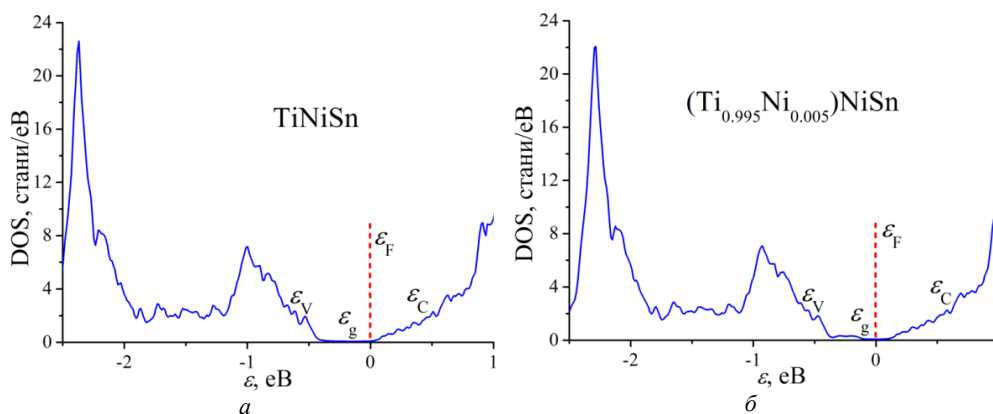


Рис. 1. Загальний розподіл густини електронних станів (DOS) для упорядкованого (*a*) та неупорядкованого (*б*) варіантів кристалічної структури сполуки TiNiSn

Fig. 1. Total distribution of the density of electronic states (DOS) for the ordered (*a*) and disordered (*b*) versions of the crystal structure of the TiNiSn compound

Автори праці [6] показали, що легування фази пів-Гейслера TiNiSn атомами рідкісноземельних та *d*-металів супроводжується упорядкуванням кристалічної структури сполуки, а атоми Ni повертаються у власну кристалографічну позицію 4c. Це веде до зменшення концентрації донорних станів напівпровідника.

У цьому контексті цікавими є дослідження, під час яких у структуру фази пів-Гейслера TiNiSn буде уведено атоми Ag ($3d^{10}5s^1$) шляхом заміщення атомів Ni ($3d^84s^2$). Розуміння механізмів електропровідності інтерметалічного напівпровідника *n*-TiNiSn, легованого атомами Ag, дає змогу прогнозовано оптимізувати кінетичні характеристики термоелектричного матеріалу та підвищувати ефективність перетворення теплової енергії в електричну шляхом зміни типу та концентрації домішки, а також механізмів розсіювання.

2. Матеріали та методика експерименту

Зразки інтерметалічного напівпровідника *n*-TiNiSn, легованого атомами Ag за концентрацій $N_{Ag} = (0,45-6,3) \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,005-0,07$), синтезовано сплавленням шихти вихідних компонентів в електродуговій печі в інертній атмосфері очищеного аргону з наступним гомогенізуючим відпалюванням упродовж 720 год за температури 1073 К. Рентгенофазовий аналіз виконували за дифрактограмами зразків, одержаних на дифрактометрі ДРОН-2,0 (Fe K_α -випромінювання). Структурні характеристики розраховували за масивами дифракційних даних (дифрактометр STOE STADI P, Cu K_α -випромінювання) з використанням програми FullProf Suite [8]. Вимірювання температурних залежностей питомого електроопору $\rho(T, x)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$ проводили двозондовим методом у діапазоні температур 80–400 К на зразках у формі прямокутних паралелепіпедів розміром $\sim 1,0 \times 1,0 \times 5 \text{ мм}^3$. Вимірювання значень коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T, x)$ відносно міді виконували потенціометричним методом. Вимірювання спаду напруги на зразках проводили за різних напрямів електричного струму для зменшення можливого *p-n* переходу у місцях контактів провідників із кристалічним зразком.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Згідно з результатами рентгенівського фазового аналізу у досліджуваних зразках основною фазою є кубічна зі структурою типу MgAgAs. Рентгеноструктурні дослідження зразків *n*-TiNiSn, легованих атомами Ag, із незначними концентраціями домішкових атомів не дали змоги виявити упорядкування кристалічної структури напівпровідника. Розраховані значення параметра елементарної комірки $a(x)$ зразків *n*-TiNiSn, легованих атомами Ag, зі збільшенням концентрації атомів домішки змінюються за доволі складним характером (рис. 2). За концентрацій домішкових атомів Ag $N_{Ag} = (0,45-1,8) \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,005-0,02$) простежується зменшення значень параметра комірки $a(x)$ (рис. 2). Оскільки атомний радіус Ag ($r_{Ag} = 0,145 \text{ нм}$) незначно менший за атомний радіус Ti ($r_{Ti} = 0,146 \text{ нм}$), заміщення у кристалографічній позиції 4a атомів Ti може бути причиною зменшення значень параметра елементарної комірки. За більших концентрацій атомів Ag на ділянці $N_{Ag} = (1,8-3,6) \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,02-0,04$) значення параметра комірки $a(x)$ так само стрімко зростають, а за $N_{Ag} > 3,6 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$ ($x > 0,04$) збільшення параметра стає пологішим (рис. 2). Збільшення параметра елементарної комірки $a(x)$ ми пов'язуємо з процесом упорядкування структури сполуки TiNiSn за її легування домішковими атомами Ag. Причому атоми Ni ($r_{Ni} = 0,125 \text{ нм}$), які частково займали кристалографічну позицію 4a атомів Ti [6], повертаються у власну

кристалографічну позицію 4с, а атоми Ag займають їхні положення у позиції 4а, що супроводжується ростом параметра комірки $a(x)$.

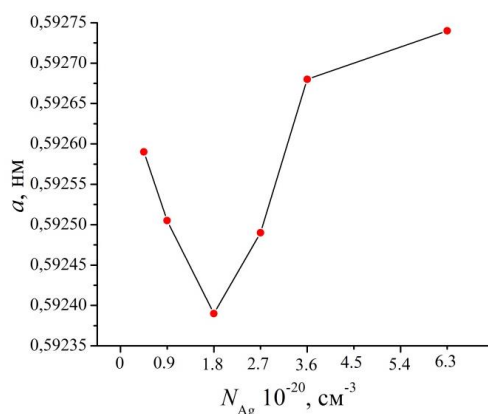


Рис. 2. Зміна значень параметра елементарної комірки $a(x)$ n -TiNiSn, легованого атомами Ag
Fig. 2. Variation of the unit cell parameter $a(x)$ of n -TiNiSn doped by Ag atoms

Ймовірно є і третій варіант поведінки домішкових атомів Ag у структурі фази пів-Гейслера TiNiSn. Він полягає у можливіму частковому заповненні атомами Ag тетраедричних пустот структури, які становлять $\sim 24\%$ від загального, незайнятого атомами об'єму елементарної комірки [3]. Як показано у праці [6], у кристалі генеруватимуться також структурні дефекти донорної природи, а отримані зразки будуть легованими та компенсованими напівпровідниками [9].

Отже, структурні дослідження зразків напівпровідника n -TiNiSn, легованого атомами Ag за концентрацій $N_{Ag} = (0,45-6,3) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0,005-0,07$) показали, що домішкові атоми Ag за різних концентрацій можуть займати як різні кристалографічні позиції, так і розташовуватись у міжвузлі кристалічної ґратки. Втім, у напівпровіднику генеруватимуть структурні дефекти, а в забороненій зоні ε_g – відповідні їм енергетичні стани різної природи.

На рис. 3 наведено температурні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α напівпровідника n -TiNiSn, легованого атомами Ag. Для зразків n -TiNiSn за усіх концентрацій домішкових атомів Ag 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 $\alpha(1/T, x)$ є від'ємним, то основними носіями електричного струму зразків n -TiNiSn, легованих атомами Ag, є електрони, а рівень Фермі ε_F знаходиться у забороненій зоні ε_g поблизу зони провідності ε_C . Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T, x))$ (рис. 3, а) можна описати відомим виразом (1) [9]:

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

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 $\varepsilon_3^\rho(x)$ стосовно домішкових станів з енергіями, близькими до рівня Фермі ε_F (рис. 4).

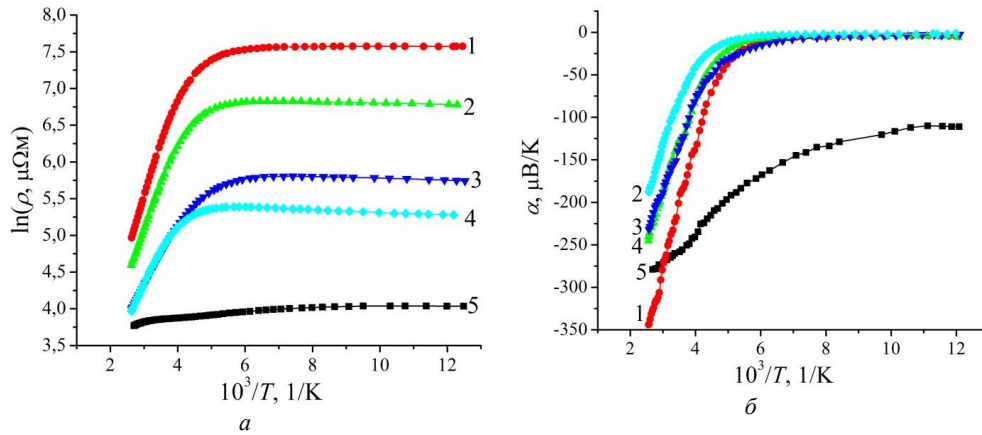


Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T,x))$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ (б) для n -TiNiSn за різних концентрацій атомів Ag: 1 – $N_{Ag} = 0,9 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$; 2 – $N_{Ag} = 2,7 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$; 3 – $N_{Ag} = 3,6 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$; 4 – $N_{Ag} = 6,3 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$; 5 – $N_{Ag} = 0$

Fig. 3. Temperature dependences of the electrical resistivity $\ln(\rho(1/T,x))$ (a) and the thermopower coefficient $\alpha(1/T,x)$ (b) of n -TiNiSn at different concentrations of Ag atoms: 1 – $N_{Ag} = 0,9 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$; 2 – $N_{Ag} = 2,7 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$; 3 – $N_{Ag} = 3,6 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$; 4 – $N_{Ag} = 6,3 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$; 5 – $N_{Ag} = 0$

Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ зразків n -TiNiSn, легованого атомами Ag (рис. 3), описує формула (2) [10]:

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

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 $\varepsilon_3^\alpha(x)$. Автори [6] показали, що у сильно легованих та компенсованих напівпровідниках значення енергій активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ та $\varepsilon_3^\alpha(x)$ пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації (рис. 4). Своєю чергою, амплітуда модуляції зони пропорційна ступеню компенсації напівпровідника [9].

Використовуючи формули (1) та (2), розраховано енергетичні характеристики зразків n -TiNiSn, легованих атомами Ag, зокрема, глибину залягання рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g , а також ступінь компенсації (співвідношення генерованих акцепторних та донорних станів) шляхом обчислення значень амплітуди великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (рис. 4). Для n -TiNiSn глибина залягання рівня Фермі ε_F стосовно зони провідності ε_C (від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс) становить $\varepsilon_1^\rho = 16,9 \text{ меВ}$, а амплітуда великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій – $\varepsilon_1^\alpha = 52,9 \text{ меВ}$. Розраховані значення енергій активації для n -TiNiSn узгоджуються з отриманими раніше [3, 6].

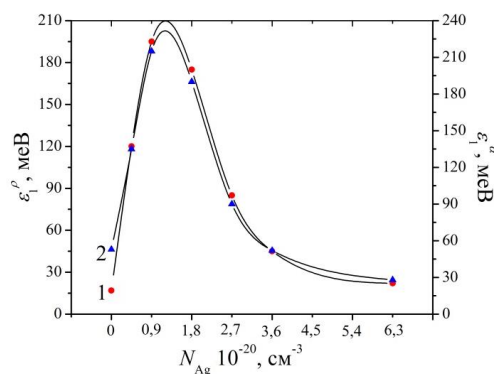


Рис. 4. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^\rho(x)$ (1) та $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (2) n -TiNiSn, легованого атомами Ag

Fig. 4. Change in values of activation energies $\varepsilon_1^\rho(x)$ (1) and $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (2) of n -TiNiSn doped by Ag atoms

Легування напівпровідника n -TiNiSn найменшою концентрацією атомів Ag, $N_{\text{Ag}} = 0,45 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,005$), супроводжується дрейфом рівня Фермі ε_F від краю зони провідності ε_C у напрямку середини забороненої зони ε_g на відстань $\varepsilon_1^\rho = 120 \text{ меВ}$ та збільшенням амплітуди флуктуації зон неперервних енергій до $\varepsilon_1^\alpha = 135 \text{ меВ}$. Така поведінка рівня Фермі ε_F та амплітуди флуктуації зон неперервних енергій можлива за умови збільшення концентрації акцепторних станів у n -TiNiSn, легованого атомами Ag, які компенсують наявні донорні стани. Це супроводжується зменшенням концентрації вільних електронів, що приводить до стрімкого росту значень питомого електроопору (рис. 5, а). Так, за температури $T = 80 \text{ К}$ значення питомого електроопору на ділянці концентрацій $N_{\text{Ag}} = (0-0,45) \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0-0,005$) зростають від $\rho_{x=0} = 56,5 \text{ мОм}\cdot\text{м}$ до $\rho_{x=0,005} = 1240 \text{ мОм}\cdot\text{м}$.

За більшої концентрації домішкових атомів Ag, $N_{\text{Ag}} = 0,9 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,01$) рівень Фермі ε_F розташовується практично посередині забороненої зони ε_g на відстані $\varepsilon_1^\rho = 195 \text{ меВ}$ від краю зони провідності ε_C , оскільки коефіцієнт термо-ерс $\alpha(x, T)$ за всіх досліджених температур є від'ємним (рис. 5, б). За температури 80 К значення питомого електроопору за концентрації домішкових атомів Ag $N_{\text{Ag}} = 0,9 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,01$) зросло до $\rho_{x=0,01} = 1945 \text{ мОм}\cdot\text{м}$. Це означає, що у забороненій зоні ε_g напівпровідника n -TiNiSn на ділянці концентрацій $x = 0-0,01$ домішкових атомів Ag стрімко збільшується концентрація акцепторних станів, однак їхня концентрація є меншою, ніж концентрація наявних донорних станів. Про це свідчать від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (рис. 3, б та 5, б).

Ми очікували, що за ще більшої концентрації домішкових атомів Ag, $N_{\text{Ag}} > 0,9 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$ ($x > 0,01$), аналогічно зросте концентрація акцепторних станів, які перевищать концентрацію наявних у напівпровіднику донорних станів. Причому рівень Фермі ε_F перетне середину забороненої зони ε_g і тепер наблизатиметься до валентної зони ε_V , що призведе до зміни типу провідності напівпровідника, а основними носіями електричного струму стануть дірки. Однак за концентрації домішкових атомів Ag $N_{\text{Ag}} = 1,8 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,02$) значення питомого електроопору менші, ніж за концентрації $N_{\text{Ag}} = 0,9 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,01$), і становлять $\rho_{x=0,02} = 1888 \text{ мОм}\cdot\text{м}$.

За більших концентрацій домішкових атомів Ag $N_{\text{Ag}} = (1,8\text{--}6,3) \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,02\text{--}0,07$) значення питомого електроопору стрімко зменшуються (рис. 5, а), що свідчить про збільшення концентрації носіїв струму.

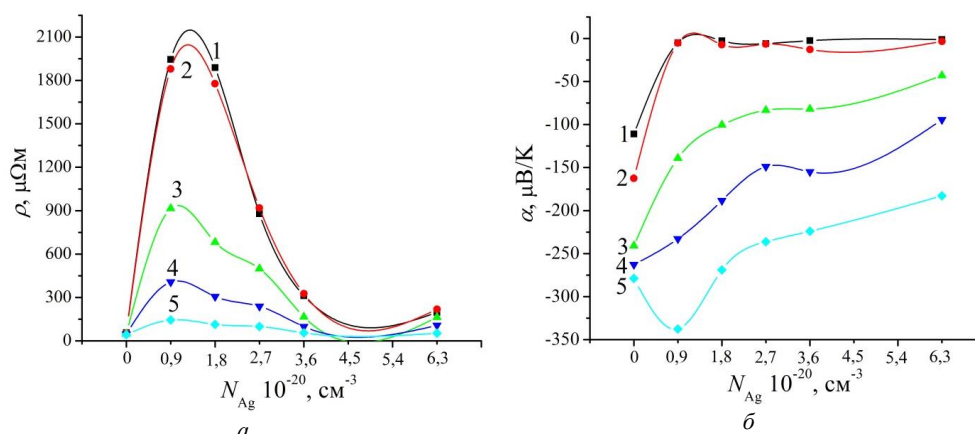


Рис. 5. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x, T)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ (б) для n -TiNiSn, легованого атомами Ag, за різних температур: 1 – $T = 80 \text{ K}$; 2 – $T = 250 \text{ K}$; 3 – $T = 300 \text{ K}$; 4 – $T = 380 \text{ K}$

Fig. 5. Variation of the electrical resistivity $\rho(x, T)$ (a) and the thermopower coefficient $\alpha(x, T)$ (b) of n -TiNiSn doped by Ag atoms at different temperatures: 1 – $T = 80 \text{ K}$; 2 – $T = 250 \text{ K}$; 3 – $T = 300 \text{ K}$; 4 – $T = 380 \text{ K}$

Поява екстремуму на залежності $\rho(x, T)$ у напівпровіднику n -TiNiSn, легованому атомами Ag, є результатом зміни співвідношення наявних іонізованих акцепторних та донорних станів. За цих концентрацій та температур коефіцієнт термо-ерс $\alpha(x, T)$ має від'ємні значення (рис. 3, б та 5, б), а отже, електрони й надалі є основними носіями струму. І якщо за концентрацій домішкових атомів Ag $N_{\text{Ag}} = (0\text{--}0,9) \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0\text{--}0,01$) швидкість генерування акцепторних станів була більшою, ніж донорних, що привело до збільшення питомого електроопору $\rho(x, T)$ (рис. 5, а), то на ділянці Ag $N_{\text{Ag}} = (1,8\text{--}6,3) \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,02\text{--}0,07$) швидкість генерування донорів була більшою.

Характер зміщення рівня Фермі ε_F на ділянці Ag $N_{\text{Ag}} = (1,8\text{--}6,3) \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,02\text{--}0,07$) узгоджується із висновком стосовно зміни співвідношення електронних станів напівпровідника n -TiNiSn, легованого атомами Ag. За збільшення концентрації атомів Ag глибина залягання рівня Фермі ε_F стосовно краю зони провідності ε_C зменшувалася від $\varepsilon_1^p(x = 0,02) = 175 \text{ меВ}$ до $\varepsilon_1^p(x = 0,04) = 45 \text{ меВ}$ та $\varepsilon_1^p(x = 0,07) = 22 \text{ меВ}$. Оскільки за цих концентрацій електрони є основними носіями струму, то зменшення значень енергії активації ε_1^p свідчить про реверс рівня Фермі ε_F і його рух до зони провідності ε_C . Це зумовить збільшення концентрації вільних електронів за їхньої активації з домішкових донорних станів у зону провідності ε_C . Збільшення концентрації електронів у напівпровіднику електронного типу провідності n -TiNiSn приведе до зменшення ступеня компенсації, про що свідчить зменшення значень амплітуди флуктуації зон неперервних енергій від $\varepsilon_1^a(x = 0,02) = 190 \text{ меВ}$ до $\varepsilon_1^a(x = 0,04) = 52 \text{ меВ}$ та $\varepsilon_1^a(x = 0,07) = 28 \text{ меВ}$.

Наведені результати експериментальних досліджень інтерметалічного напівпровідника n -TiNiSn, легованого атомами Ag, показали, що в напівпровіднику одночасно з різною швидкістю генеруються донорні та акцепторні стани. Наведені експериментальні результати не дають можливості отримати числові значення швидкості генерування акцепторних та донорних станів, що можна зробити лише під час зіставлення результатів експериментальних вимірювань структурних та кінетичних властивостей з моделюванням цих властивостей за різних варіантів просторового розміщення атомів у вузлах комірки.

4. Висновки

За результатами дослідження структурних, електрокінетичних та енергетичних властивостей напівпровідника n -TiNiSn, легованого атомами Ag, виявлено, що у напівпровіднику одночасно у різних співвідношеннях залежно від концентрації домішки генеруються структурні дефекти донорної та акцепторної природи, а в забороненій зоні з'являються відповідні енергетичні стани (зони). З'ясовано, що за всіх температур та концентрацій $N_{Ag} = (0,45\text{--}6,3) \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,005\text{--}0,07$) електрони є основними носіями струму. Показано, що за концентрацій домішкових атомів Ag $N_{Ag} = (0\text{--}0,9) \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0\text{--}0,01$) швидкість генерування акцепторних станів є більшою, ніж донорних, що привело до збільшення питомого електроопору $\rho(x, T)$, а за концентрацій $N_{Ag} = (1,8\text{--}6,3) \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,02\text{--}0,07$) швидкість генерування донорів є більшою. Для розуміння механізму структурних та енергетичних перетворень у n -TiNiSn, легованого атомами Ag, потрібно провести моделювання цих властивостей за різних варіантів просторового розміщення атомів у вузлах ґратки.

5. Подяка

Роботу виконано в рамках грантів МОН України № 0124U000989 та 0124U001146. Автори Ю. Стадник, Л. Ромака, А. Горинь, П. Демченко також вдячні за часткову підтримку Simons Foundation (SFI-PD-Ukraine-00014574).

1. Hartjes K., Jeitschko W. Crystal structure and magnetic properties of the lanthanoid nickel antimonides LnNiSb ($\text{Ln} = \text{La}\text{--}\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}\text{--}\text{Tm}, \text{Lu}$). *J. Alloys Compd.* 1995. Vol. 226. P. 81–86. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01573-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01573-6).
2. Jung D. Y., Kurosaki K., Kim C. E., Muta H., Yamanaka S. Thermal expansion and melting temperature of the half-Heusler compounds: MNiSn ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 489. P. 328–331. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.139>.
3. 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).
4. Gurth M., Rogl G., Romaka V. V., Bauer E., Rogl P. Thermoelectric high ZT half Heusler alloys $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Hf}_y\text{NiSn}$ ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$) // *Acta Mater.* 2016. Vol. 104. P. 210–222. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.11.022>.
5. Romaka L., Stadnyk Yu., Romaka V. A., Horyn A. et al. Synthesis, structural, electrical transport and energetic characteristics of $\text{ZrNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ solid solution // *Phys. Chem. Solid State.* 2019. Vol. 20, No. 3. P. 275–281. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.20.3.275-281>.

6. Romaka V. A., Rogl P., Romaka V. V., Hlil E. K., Stadnyk Yu. V., Budgerak S. M. Features of a priori heavy doping of the *n*-TiNiSn intermetallic semiconductor // Semiconductors. 2011. Vol. 45, No. 7. P. 850–856.
DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063782611070190>.
7. 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>.
8. 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>.
9. 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>.
10. Mott N. F., Davis E. A. Electron Processes in Non-crystalline Materials. // Oxford: Clarendon Press, 1979. 658 p. DOI: <https://doi.org/10.1002/crat.19720070420>.

STUDY OF THE PROPERTIES OF INTERMETALLIC SEMICONDUCTOR *n*-TiNiSn DOPED BY Ag IMPURITY

Yu. Stadnyk¹, L. Romaka¹, A. Horyn^{1*}, V. A. Romaka², P. Demchenko¹, P. Garanyuk²

¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;

²National University "Lvivska Politechnika",
S. Bandera Str., 12, Lviv 79013, Ukraine
*e-mail: andriy.horyn@lnu.edu.ua

The structural, kinetic and energy properties of the intermetallic semiconductor *n*-TiNiSn, doped by Ag atoms, were investigated in the ranges: $T = 80\text{--}400\text{ K}$, $N_{\text{Ag}} = (0.45\text{--}6.3) \cdot 10^{-2}\text{ cm}^{-3}$. Samples of *n*-TiNiSn, doped by Ag atoms were synthesized by arc melting the stoichiometric amounts of the constituent elements under high purity Ti-gettered argon atmosphere on a water-cooled copper hearth. The arc-melted ingots were annealed at 1073 K for 720 hours and subsequently quenched in cold water. For the characterization of the samples X-ray powder diffraction was performed. Measurements of the temperature dependences of the resistivity $\rho(T, x)$ and the thermopower coefficient $\alpha(T, x)$ were carried out by a two-probe method in the temperature range of 80–400 K on samples in the form of parallelepiped with a size of $\sim 1.0 \times 1.0 \times 5\text{ mm}^3$. Measurements of the thermopower coefficient were carried out by a potentiometric method relative to copper. Structural studies of samples of the semiconductor *n*-TiNiSn, doped by Ag atoms at concentrations $N_{\text{Ag}} = (0.45\text{--}6.3) \cdot 10^{-20}\text{ cm}^{-3}$ ($x = 0.005\text{--}0.07$) showed that impurity Ag atoms at different concentrations can occupy different crystallographic positions or located in the interstitial space of the crystal lattice. In this case, structural defects will be generated in the semiconductor, and in the band gap ε_g , the corresponding energy states of different nature will be generated. At concentration range of Ag impurity atoms $N_{\text{Ag}} = (0.45\text{--}1.8) \cdot 10^{-20}\text{ cm}^{-3}$ ($x = 0.005\text{--}0.02$) a decrease of the unit cell parameter $a(x)$ was observed. At higher concentrations of Ag atoms in the region $N_{\text{Ag}} = (1.8\text{--}3.6) \cdot 10^{-20}\text{ cm}^{-3}$ ($x = 0.02\text{--}0.04$), the values of the unit cell parameter $a(x)$ increase rapidly, and at $N_{\text{Ag}} > 3.6 \cdot 10^{-20}\text{ cm}^{-3}$ ($x > 0.04$), the increase in the parameter a becomes smoother.

The study of the temperature dependences of the resistivity $\ln(\rho(1/T, x))$ and the thermopower coefficient $\alpha(1/T, x)$ of n -TiNiSn doped by Ag atoms revealed the presence of high-temperature activation regions at all concentrations of Ag impurity atoms, indicating the location of the Fermi level ε_F in the band gap ε_g . Since the sign of the thermo-power coefficient $\alpha(1/T, x)$ is negative at all temperatures, the main carriers of the electric current of n -TiNiSn samples doped by Ag atoms are electrons, and the Fermi level ε_F is located in the band gap ε_g near the conduction band ε_C . The experimental results show that donor and acceptor states are generated simultaneously in a semiconductor at different rates. Understanding the mechanisms of electrical conductivity of the intermetallic semiconductor n -TiNiSn, doped by Ag atoms, will allow us to predictably optimize the kinetic characteristics of the thermoelectric material and increase the efficiency of converting thermal energy into electrical energy by changing the type and concentration of the impurity, as well as the scattering mechanisms.

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

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2024

Прийнята до друку 21.01.2025