PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 25, No. 2 (2024) pp. 391-398
Section: Physics

DOI: 10.15330/pcss.25.2.391-398

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 25, № 2 (2024) С. 391-398

Фізико-математичні науки

УДК 537.311.322

ISSN 1729-4428 (Print)
ISSN 2309-8589 (Online)

Ю. Стадник[1], Л. Ромака[1], В.А. Ромака[2], А. Горинь[1], В.В. Ромака[3], Т. Луковський[2], О. Поплавський[4]

Вплив сильного легування інтерметалічного напівпровідника TiCoSb атомами Cr на структурні, кінетичні та енергетичні властивості

[1]Львівський національний університет ім. І. Франка, Львів, Україна, stadnykyu@gmail.com;
[2]Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна, volodymyr.romaka@gmail.com;
[3]Інститут дослідження твердого тіла ім. Лейбніца, Дрезден, Німеччина, vromaka@gmail.com
[4]Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна

Досліджено структурні, електрокінетичні та енергетичні властивості напівпровідника $TiCo_{1-x}Cr_xSb$, отриманого легуванням TiCoSb атомами Cr, уведеними у структуру шляхом заміщення у кристалографічній позиції 4*c* атомів Co. Показано, що у $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ одночасно у різних співвідношеннях залежно від концентрації домішки генеруються структурні дефекти донорної та акцепторної природи. За концентрацій $x \geq 0.02$ провідність $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ носить металічний характер, а внесок від дії механізмів розсіювання носіїв струму у значення електроопору є одного порядку зі змінами концентрації носіїв струму. Встановлено, що за всіх температур на ділянці концентрацій $x = 0–0.02$ швидкість генерування донорів переважає швидкість генерування акцепторів, а за концентрацій $x > 0.02$ навпаки, швидкість генерування акцепторів є більшою, ніж донорів. На це вказують додатні значення термо-ерс $\alpha(x,T)$ $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ за $x > 0.03$. Для розуміння механізму структурних та енергетичних перетворень у $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ необхідно провести моделюванням цих властивостей за різних варіантів просторового розміщення атомів у вузлах комірки.

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

Подано до редакції 02.01.2024; прийнято до друку 11.06.2024.

Вступ

Цікавість до напівпровідникових твердих розчинів на основі фаз пів-Гейслера (стр. тип MgAgAs, пр. група $F\bar{4}3m$ [1]) спричинена можливістю шляхом відповідного легування базових напівпровідників плавно змінювати їхні значення питомої електропровідності σ, коефіцієнтів термо-ерс α і теплопровідності κ та отримувати високі значення термоелектричної добротності Z ($Z=\alpha^2\cdot\sigma/\kappa$) [2, 3]. У цьому контексті цікавим є дослідження інтерметалічного напівпровідника TiCoSb, сильно легованого домішкою Cr ($3d^54s^1$), уведеною у структуру шляхом заміщення у кристалографічній позиції 4*c* атомів Co ($3d^74s^2$). Оскільки атом Cr містить менше 3*d*-електронів, ніж атом Co, очікували на появу у забороненій зоні ε_g домішкових акцепторних станів ε_A. Змінюючи концентрацію таких станів можемо змінювати ступінь компенсації напівпровідника $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ [2, 4] та механізм електропровідності. Це дозволяє оптимізувати кінетичні властивості термоелектричного матеріалу для підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну [2, 3].

Автори [5] шляхом співставлення результатів експериментальних досліджень та розрахунку електронної структури напівпровідника TiCoSb встановили дефектність його кристалічної структури. Запропоновано модель структури та механізм одночасного «апріорного легування» TiCoSb

донорними та акцепторними домішками, який тепер стає сильнолегованим та сильнокомпенсованим [5]. Модель передбачає наявність у кристалографічній позиції 4*a* атомів Ti ($3d^2 4s^2$) вакансій (Va) (~1%), а в тетраедричних пустотах структури розташовуються додаткові атоми Co^* (до ~1%). Як результат, формула сполуки TiCoSb трансформується у $(Ti_{0.99}Va_{0.01})Co(Co^*_{0.01})Sb$. Трансформація кристалічної структури TiCoSb супроводжується відповідними змінами в електронній структурі напівпровідника. Поява вакансій у позиції 4*a* породжує структурні дефекти акцепторної природи, в забороненій зоні ε_g з'являться акцепторні стани (зона ε_A^1), а наявність атомів Co^* у тетраедричних пустотах приводить до появи структурних дефектів донорної природи та відповідних донорних станів (зони ε_D^1) [5].

Легування TiCoSb атомами Sc, V, Mo, Mn, Ni та Cu засвідчило для окремих домішкових атомів як одночасне генерування у напівпровіднику у різних співвідношеннях донорних та акцепторних станів, так і окремо донорів або акцепторів [2, 6, 7]. У $Ti_{1-x}V_xCoSb$ та $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ одночасно генеруються структурні дефекти акцепторної природи у вигляді вакансій у позиціях атомів Ti та Co, а зайняття атомами V ($3d^3 4s^2$) чи Mo ($4d^5 5s^1$) позиції 4*a* атомів Ti ($3d^2 4s^2$) генерує донорні дефекти. В забороненій зоні ε_g одночасно з'являються донорні та акцепторні стани. При легуванні TiCoSb атомами Sc ($3d^1 4s^2$) у $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ виникають лише структурні дефекти акцепторної природи (Sc має менше 3*d*-електронів, ніж Ti) та домішкові акцепторні стани [6].

При легуванні TiCoSb атомами Ni ($3d^8 4s^2$), Cu ($3d^{10} 4s^1$) та Mn ($3d^6 4s^2$), уведеними у структуру шляхом заміщення у позиції 4*c* атомів Co, встановлено генерування лише донорних станів у випадку домішок Ni та Cu. У випадку домішки Mn у $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ одночасно за різного вмісту генеруються донорні та акцепторні стани, а їхнє співвідношення визначає положення рівня Фермі ε_F та механізми електропровідності [7].

Наведені нижче результати дослідження структурних, кінетичних та енергетичних властивостей напівпровідникового твердого розчину $TiCo_{1-x}Cr_xSb$, а також їхнє співставлення з результатами моделювання електронної структури для упорядкованого варіанту кристалічної структури дозволить ідентифікувати механізми електропровідності для визначення умов синтезу термоелектричних матеріалів з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

I. Методики дослідження

Для дослідження зразки $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ синтезовано шляхом сплавляння шихти вихідних компонентів в електродуговій печі з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону (губчатий Ti в якості гетеру) на мідному водоохолоджуваному поді. Для гомогенізації отримані сплави запаювали у вакуумовані кварцеві ампули та відпалювали у муфельних електропечах з регулюванням температури з точністю ± 10 K за температури 1073 K впродовж 720 год. Після відпалювання ампули зі зразками гартували у холодній воді. Рентгенофазовий аналіз зразків виконували за дифрактограмами, одержаними на дифрактометрі DRON-4.0 (*Fe*Kα-випромінювання). Хімічний склад виготовлених зразків контролювали за допомогою локального рентгеноспектрального аналізу (електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU, оснащений рентгенівським аналізатором з енергодисперсійною спектроскопією (ЕДРС)). Структурні параметри зразків твердого розчину $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ розраховували за допомогою програми Fullprof Suite [8]. Для упорядкованого варіанту кристалічної структури $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ проведено моделювання електронної структури методом KKR (метод Коррінги-Кона-Ростокера) у наближенні когерентного потенціалу CPA і локальної густини LDA [9]. Для розрахунків методом KKR використано ліцензоване програмне забезпечення AkaiKKR та SPR-KKR у наближенні LDA для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi-Janak-Williams (MJW) [10]. Для моделювання енергетичних характеристик шляхом розрахунку DOS зона Бріллюена розбивалася на 1000 *k*-точок. Ширина енергетичного вікна складала 22 еВ і вибиралася так, щоб захопити всі напів-остовні (semi-core) стани *p*-елементів. Точність розрахунку положення рівня Фермі ε_F становила ±4 меВ. Вимірювали температурні і концентраційні залежності питомого електроопору $\rho(T,x)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ відносно міді зразків $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ у діапазонах: T = 80–400 K, x = 0.01–0.10. Для зменшення впливу «паразитних» ефектів у місцях контактів вимірювання спаду напруги на зразках проводили за різних напрямів струму [2].

II. Дослідження структурних властивостей $TiCo_{1-x}Cr_xSb$

За результатами мікрозондового аналізу поверхні зразків $TiCo_{1-x}Cr_xSb$, x = 0–0.10, концентрація атомів на поверхні досліджених зразків знаходиться у відповідності зі складом шихти. Рентгенівський фазовий аналіз зразків $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ не виявив слідів домішкових фаз, а основна фаза індексується у структурному типі MgAgAs [1]. Враховуючи, що концентрація домішкових атомів Cr є незначною, виявити факт упорядкування кристалічної структури $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ рентгенівськими методами було неможливо.

Розраховані періоди елементарної комірки $a(x)$ зразків $TiCo_{1-x}Cr_xSb$, x = 0–0.10 виявили складний характер поведінки зі зміною концентрації хрому (рис. 1). У діапазоні концентрацій x = 0–0.02 значення періоду комірки $a(x)$ прогнозовано наростають, оскільки атомний радіус Cr (r_{Cr}= 0.128 нм) є незначно більшим за атомний радіус Co (r_{Co}= 0.125 нм). Важливо зрозуміти, що зайняття атомами Cr вакансій (Va) у позиції 4*a* атомів Ti [5] також може спричинити збільшення значень періоду комірки $a(x)$ $TiCo_{1-x}Cr_xSb$. Однак спостережуваний в експерименті максимум на залежності $a(x)$ $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ за $x \approx 0.02$ та наступне

зменшення значень $a(x)$ за $x > 0.02$ є неочікуваним. Виглядає, що у $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ також можливе одночасне часткове заміщення атомами Cr у позиції 4*a* атомів більшого розміру Ti (r_{Ti}= 0.146 нм). У напівпровідниковому твердому розчині $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ ми спостерігали схожу поведінку періоду елементарної комірки $a(x)$ з ростом концентрації атомів Mn (рис. 1, вставка) [7]. Було показано, що легування TiCoSb атомами Mn одночасно генерує акцепторну зону ε_A (заміщення атомів Co на Mn) та донорні зони ε_D різної природи.

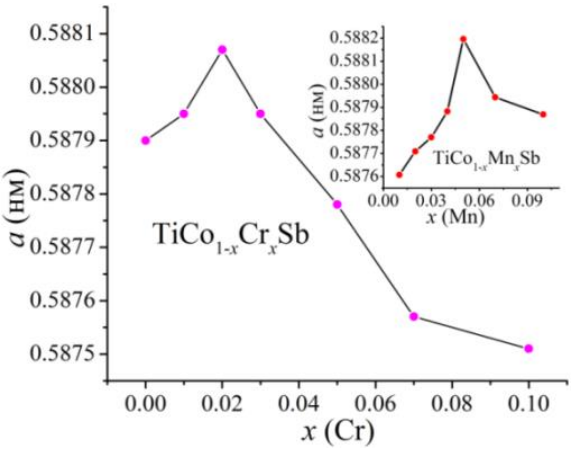


Рис. 1. Зміна періоду елементарної комірки $a(x)$ $TiCo_{1-x}Cr_xSb$. Вставка: зміна значень $a(x)$ $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ [7].

Отже, можемо припустити, що легування TiCoSb атоми Cr, уведеними у структуру шляхом заміщення атомів Co, супроводжується одночасними змінами у кристалографічних позиціях атомів Ti (4*a*) та Co (4*c*). Це приводить до одночасної появи у кристалічній структурі $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ у різних співвідношеннях структурних дефектів донорної та акцепторної природи. Зрозуміло, що зміни у кристалічній структурі $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ знайдуть своє відображення змінами в електронній структурі. Так, у випадку заміщення у позиції 4*a* атомів Ti ($3d^24s^2$) на атоми Cr ($3d^54s^1$) або зайняття ними вакансій (Va) у $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ генеруватимуться структурні дефекти донорної природи (атом Cr містить більше *d*-електронів, ніж Ti). При цьому, часткове зайняття атомами Cr вакансій одночасно приведе до зменшення на таку ж кількість акцепторних станів, які існували у TiCoSb. Як наслідок, у забороненій зоні ε_g напівпровідника $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ поряд із донорною зоною $\varepsilon_D{}^1$ з'являться донорні стани двох сортів: при заміщенні атомами Cr атомів Ti (донорна зона $\varepsilon_D{}^2$) та при зайнятті вакансій (донорна зона $\varepsilon_D{}^3$).

Якщо відбуватиметься заміщення у кристалографічній позиції 4*c* атомів Co ($3d^74s^2$) на атоми Cr ($3d^54s^1$), то у напівпровіднику $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ генеруватимуться структурні дефекти акцепторної природи (атом Cr містить менше *d*-електронів, ніж Co), а в забороненій зоні ε_g з'явиться акцепторна зона $\varepsilon_A{}^2$. Як підсумок, напівпровідник $TiCo_{1-x}Cr_xSb$, x = 0–0.10, одночасно буде містити донорні та акцепторні стани. Співвідношення іонізованих донорів та акцепторів $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ визначатиме тип основних носіїв струму напівпровідника.

Враховуючи незначні концентрації атомів Cr у $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ та точність рентгеноструктурних досліджень ми не змогли однозначно ідентифікувати природу структурних трансформацій у напівпровіднику. Тому наведені міркування стосовно можливих змін у структурі $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ на основі поведінки періоду елементарної комірки $a(x)$ носять оціночний характер. Результати моделювання електронної структри $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ для упорядкованого її варіанту та їхнє співставлення з результатами дослідження кінетичних та енергетичних властивостей $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ повинні уточнити висновки щодо можливих змін у структурі напівпровідника. На цій основі можна буде у майбутньому моделювати кристалічну та електронну структури напівпровідника $TiCo_{1-x}Cr_xSb$, яка буде узгоджуватися експериментальними даними. А це буде основою для оптимізації кінетичних властивостей термоелектричного матеріалу шляхом обрання умов легування [2].

III. Моделювання властивостей $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ для упорядкованого варіанту структури

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ε_F, ширини забороненої зони ε_g та кінетичних властивостей $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ розраховано DOS (розподіл густини електронних станів) для упорядкованого варіанту кристалічної структури напівпровідника (рис. 2). Це передбачає лише заміщення у позиції 4*c* атомів Co на атоми Ti.

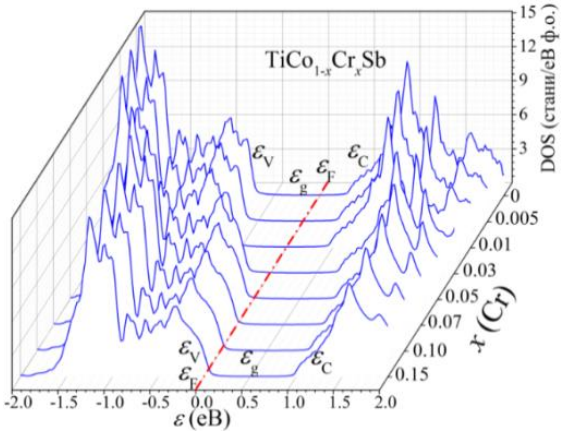


Рис. 2. Розрахунок DOS для упорядкованого варіанту структури $TiCo_{1-x}Cr_xSb$.

З рис. 2 видно, що в TiCoSb рівень Фермі ε_F (пунктирна лінія) розташований у забороненій зоні ε_g біля краю зони провідності ε_C, а електрони є основними носіями струму. Як говорилося вище, заміщення атомів Co на атоми Cr генерує структурні дефекти акцепторної природи, то вже за концентрації домішки x = 0.01 у напівпровіднику $TiCo_{0,99}Cr_{0,01}Sb$ рівень Фермі ε_F відійде від зони провідності ε_C і розташується близько середини забороненої зони ε_g. Збільшення концентрації домішкових атомів Cr буде

супроводжуватися збільшенням концентрації акцепторів. При цьому рівень Фермі ε_F наблизиться, а згодом зайде у валентну зону ε_V $TiCo_{1-x}Cr_xSb$: відбудеться перехід провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [11]. В експерименті такий рух рівня Фермі ε_F приведе до зміни знаку коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$, а дірки стануть основними носіями струму. При цьому також зміниться тип провідності напівпровідника $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ з активаційної на металічну [2, 4], а температурні залежності питомого електроопору не будуть містити активаційних ділянок. Електроопір $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ буде зростати при збільшенні температури. Важливо, що при цьому між зоною провідності ε_C та валентною зоною ε_V $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ зберігається заборонена зона ε_g.

Розрахунок DOS для упорядкованого варіанту структури $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ дозволяє моделювати поведінку кінетичних властивостей напівпровідника, зокрема, $\rho(x,T)$ та $\alpha(x,T)$ (рис. 3). Моделювання поведінки коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$, як і передбачалося, показує додатні значення за усіх температур для концентрацій $TiCo_{1-x}Cr_xSb$, $x > 0.01$, а максимальні значення $\alpha(x,T)$ досягаються за концентрації $x \approx 0.08$. Оскільки значення питомого електроопору обернено пропорційні густині станів на рівні Фермі, то залежність $1/DOS(\varepsilon_F)$ дозволяє прогнозувати поведінку електроопору напівпровідника $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ (рис. 3*б*).

Можемо бачити, що залежність $1/DOS(\varepsilon_F)$ проходить через максимум за концентрацій атомів Cr, $x \approx 0.01$, а далі стрімко спадає і виходить на квазінасичення за $x > 0.07$. Така поведінка $1/DOS(\varepsilon_F)$ є зрозумілою, адже ріст залежності на ділянці $x = 0–0.01$ пов'язаний з перетином рівнем Фермі ε_F середини забороненої зони ε_g, що зумовить найменші значення $DOS(\varepsilon_F)$ та максимальні значення $\rho(x,T)$ $TiCo_{1-x}Cr_xSb$. При збільшенні концентрації домішки Cr, x>0.01, рівень Фермі ε_F буде рухатися у напрямку валентної зони ε_V. Це приведе до росту як концентрації дірок, так і густини станів на рівні Фермі $TiCo_{1-x}Cr_xSb$. Експериментальні дослідження кінетичних та енергетичних властивостей $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ покажуть ступінь коректності результатів моделювання.

IV. Дослідження кінетичних та енергетичних властивостей $TiCo_{1-x}Cr_xSb$

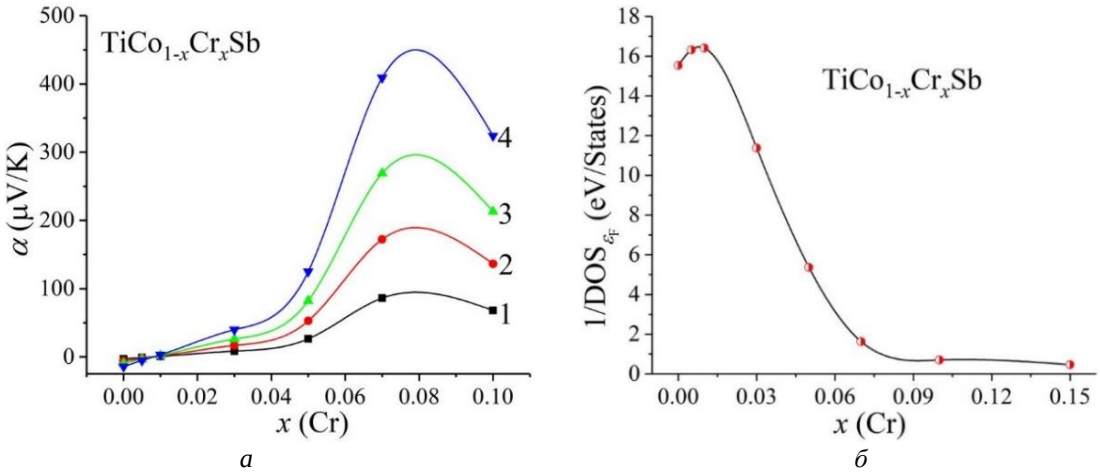
Зміна значень з температурою питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α $TiCo_{1-x}Cr_xSb$, $x = 0–0.10$, показана на рис. 4. Для зразків $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ складів $x = 0$ та $x = 0.01$ на залежностях $\ln(\rho(1/T,x))$ та $\alpha(1/T,x)$ можемо бачити активаційні ділянки за високих температур. Це є свідченням розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g. Оскільки за усіх температур знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ зразків $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ зі складами $x = 0$ та $x = 0.01$ є від'ємним, то основними носіями електричного струму є електрони. При цьому рівень Фермі ε_F знаходиться поблизу зони провідності ε_C. Отже, зразки $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ зі складами $x = 0$ та $x = 0.01$ є легованими та компенсованими напівпровідниками електронного типу провідності [4]. Їхні температурні залежності питомого опору $\ln(\rho(1/T,x))$ (рис. 4) можна описати відомим виразом (1) [4]:

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

де перший член описує активацію носіїв струму ${\varepsilon_1}^{\rho}(x)$ з рівня Фермі ε_F у зону провідності ε_C, а другий – стрибкову провідність ${\varepsilon_3}^{\rho}(x)$ з енергіями, близькими до рівня Фермі ε_F. Для напівпровідників $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ зі складами $x = 0$ та $x = 0.01$ коефіцієнт термо-ерс $\alpha(1/T,x)$ (рис. 4) змінюється з температурою згідно виразу (2) [11]:

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

де γ залежить від механізмів розсіювання. На основі формули (2) розраховано значення енергій активації ${\varepsilon_1}^{\alpha}(x)$ та ${\varepsilon_3}^{\alpha}(x)$. Автори [2] показали, що у сильно легованих та компенсованих напівпровідниках значення енергій активації ${\varepsilon_1}^{\alpha}(x)$ пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій. Амплітуда модуляції зони



а *б*

Рис. 3. Розрахунок поведінки коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ (*а*) та $1/DOS(\varepsilon_F)$ (*б*) для упорядкованого варіанту структури $TiCo_{1-x}Cr_xSb$: 1 – T=80 K; 2 – T=160; 3 – T=250 K; 4 – T=380 K.

пропорційна ступеню компенсації напівпровідника [4].

На основі формул (1) та (2) розраховано глибину залягання рівня Фермі ε_F та оцінено зміну ступеню компенсації напівпровідника $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ шляхом розрахунку значень $\varepsilon_1^{\alpha}(x)$. У напівпровіднику TiCoSb глибина залягання рівня Фермі ε_F відносно зони провідності ε_C (від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс) становить ε_1^{ρ}=100.6 меВ, а амплітуда зон досягає значень ε_1^{α}=214.1 меВ. Отримані результати значень енергій активації для TiCoSb співпадають з літературними даними [2, 5].

Легування TiCoSb найменшою в експерименті концентрацією атомів Cr, x = 0.01, стрімко наблизило рівень Фермі ε_F до зони провідності ε_C на відстань ε_1^{ρ}=7.3 меВ. Така поведінка рівня Фермі ε_F у $TiCo_{0,99}Cr_{0,01}Sb$ є можливою або за умови стрімкого збільшення концентрації донорних станів, або швидкого зменшення ширини забороненої зони ε_g через перерозподіл електронних станів. Можемо припустити, що в $TiCo_{0,99}Cr_{0,01}Sb$ дані явища відбуваються одночасно. Так само стрімко зменшилася амплітуда флуктуації зон неперервних енергій $TiCo_{0,99}Cr_{0,01}Sb$ до значення ε_1^{α}=14.1 меВ, засвідчуючи зменшення ступеню компенсації, а напівпровідник стає слабо компенсованим, коли концентрація донорних станів набагато переважає таку акцепторних станів.

Як зазначалося вище, у $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ це можливо у випадках часткового заміщення у позиції 4*a* атомів Ti ($3d^24s^2$) на атоми Cr ($3d^54s^1$) або зайняття атомами Cr вакансій (Va). Враховуючи, що за концентрацій $TiCo_{1-x}Cr_xSb$, x = 0–0.01, період елементарної комірки $a(x)$ зростає (рис. 1), можемо припустити зайняття атомами Cr вакансій (Va) у позиції 4*a*, що одночасно генерує донорні стани та зменшує на таку ж кількість акцепторні стани (зона ε_A^1), які існували у TiCoSb [5]. Нагадаємо, що у випадку заміщення у позиції 4*a* атомів Ti ($3d^24s^2$) на атоми Cr ($3d^54s^1$) у напівпровіднику $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ також будуть генеруватися донорні стани, однак при цьому період елементарної комірки $a(x)$ повинен зменшуватися (r_{Cr}= 0.128 нм та r_{Ti}= 0.146 нм). Тому варіант зайняття атомами Cr вакансій (Va) у позиції 4*a* на ділянці концентрацій, x = 0–0.01 виглядає більш переконливим.

За концентрації $x \geq 0.02$ за всіх досліджених температур на залежностях $\ln(\rho(1/T,x))$ $TiCo_{1-x}Cr_xSb$

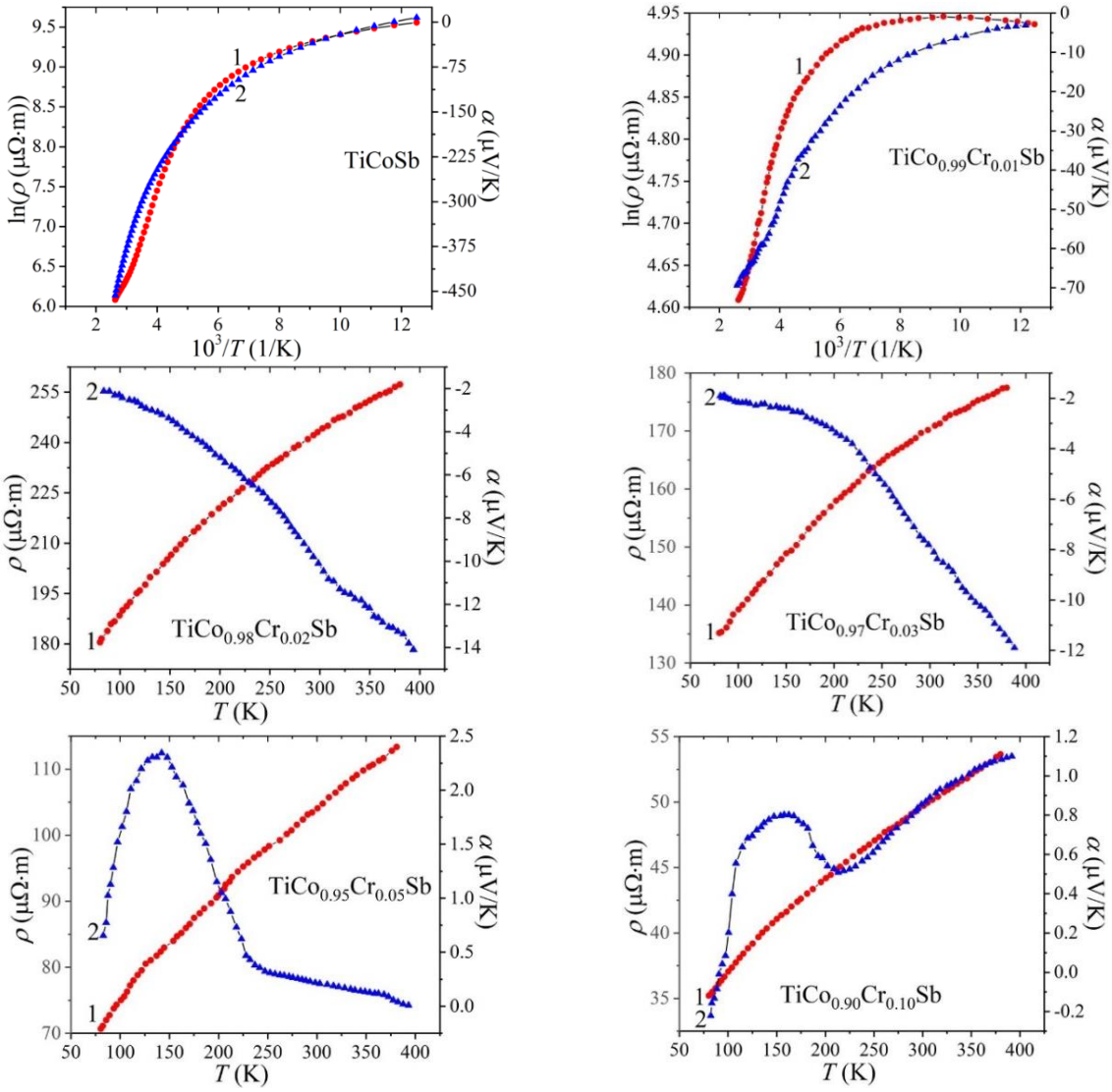


Рис. 4. Температурні залежності питомого електроопору ρ (1) та коефіцієнта термо-ерс α (2) $TiCo_{1-x}Cr_xSb$.

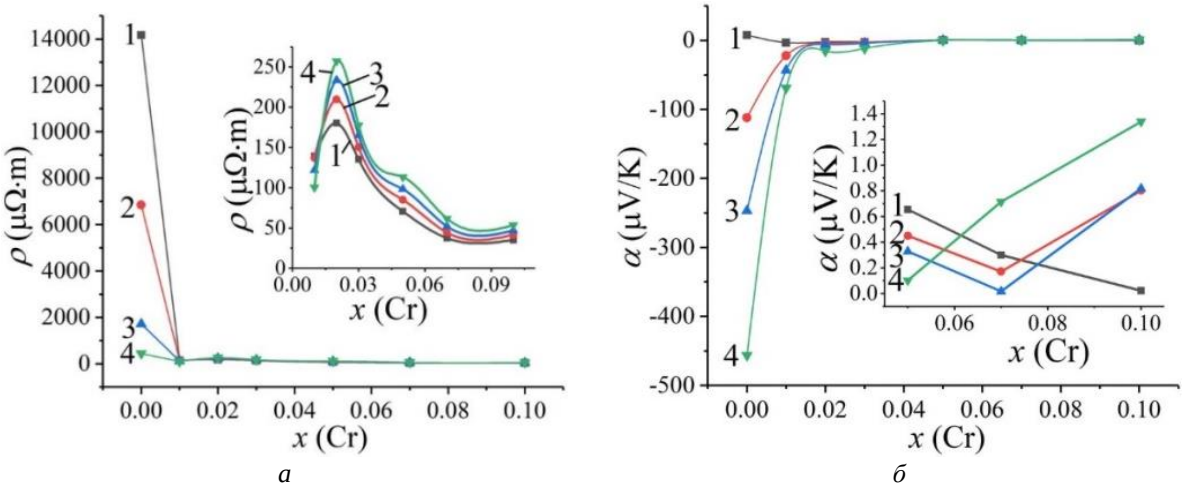
зникають активаційні ділянки, а значення опору $\rho(T,x)$ мають тенденцію до зростання, що характерно для металічного типу провідності (рис. 4). Це може відбуватися або за умови виходу рівня Фермі ε_F із забороненої зони ε_g та розташування у зоні неперервних енергій, або зникнення самої забороненої зони ε_g при перекритті зон неперервних енергій через перерозподіл електронних станів. При легуванні TiCoSb атомами Mn шляхом заміщення атомів Co на залежностях $\ln(\rho(1/T,x))$ $TiCo_{1-x}Mn_xSb$, x = 0–0.10, мали місце активаційні ділянки за високих температур та всіх концентрацій. Цей експериментальний результат свідчив про розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g напівпровідника $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ [7].

Відповідь на питання про розташування рівня Фермі ε_F у $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ за $x \geq 0.02$ дає аналіз поведінки коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$, який стрімко зменшується, наприклад, за T = 300 K від $\alpha_{x=0.02}$=-10 μВ/К до $\alpha_{x=0.05}$=0.04 μВ/К та $\alpha_{x=0.1}$=1.1 μВ/К (рис. 4). Так, у концентраційному діапазоні $0.02 \leq x < 0.05$ значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ є від'ємними, а за концентрацій $0.05 \leq x$ – додатними. Така поведінка коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ принципово узгоджується з результатами моделювання електронної структури для упорядкованого варіанту структури (рис. 2). З іншого боку, незначне збільшення концентрації домішки є достатнім для переходу рівня Фермі ε_F із зони провідності ε_C до валетної зони ε_V. Це може свідчити про стрімке зменшення ширини забороненої зони ε_g напівпровідника $TiCo_{1-x}Cr_xSb$.

Цікавою є поведінка $\rho(x,T)$ та $\alpha(x,T)$ $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ за різних температур (рис. 5). Аналіз поведінки концентраційних залежностей $\rho(x,T)$ та $\alpha(x,T)$ $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ доповнює отримані вище результати та зроблені висновки. Додавання найменшої в експерименті концентрації домішки Cr приводить до стрімкого зменшення питомого електроопору $\rho(x,T)$, наприклад, за T = 80 K від значення $\rho_{x=0}$= 14170 μΩ·м до $\rho_{x=0.01}$= 139.3 μΩ·м. Зменшення питомого електроопору $\rho(x,T)$ на ділянці концентрацій x = 0–0.01 вказує на стрімкий ріст концентрації електронів. Цей результат корелює з характером зміни положення рівня Фермі ε_F, який у $TiCo_{0.99}Cr_{0.01}Sb$ наблизився до рівня протікання зони провідності ε_C. Також можемо припустити і стрімке зменшення ширини забороненої ε_g напівпровідника. Отримані експериментальні результати зміни питомого електроопору $\rho(x,T)$ відповідають результатам розрахунків для упорядкованого варіанту структури (рис. 2).

За концентрацій x>0.01, коли рівень Фермі ε_F розташовується у зоні неперервних енергій і провідність носить металічний характер, ми однак не спостерігаємо монотонної зміни значень $\rho(x,T)$ та $\alpha(x,T)$. Так на ділянці концентрацій x = 0.01–0.02 відбувається ріст питомого електроопору $\rho(x,T)$. Якби рівень Фермі ε_F знаходився у забороненій зоні ε_g $TiCo_{0.98}Cr_{0.02}Sb$, то зміна значень питомого опору $\rho(x,T)$ була би пов'язана виключно із зменшенням концентрації електронів (від'ємні значення $\alpha(x,T)$). Причиною такого зменшення було б генерування акцепторів, які захоплюють електрони. Однак зі вставки до рис. 5*а* видно, що у напівпровіднику $TiCo_{0.98}Cr_{0.02}Sb$ значення $\rho(x,T)$ тим більші, чим вищою є температура. Саме у такому порядку розташовані залежності електроопору $\rho(x,T)$ за x > 0.02. Така поведінка питомого електроопору $\rho(x,T)$ характерна для металів, коли ріст опору викликаний дією механізмів розсіювання носіїв струму. Отже, ріст питомого електроопору $\rho(x,T)$ $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ на ділянці концентрацій x = 0.01–0.02 ми не можемо пов'язувати лише зі зменшенням концентрації електронів, а зміни від розсіювання носіїв струму у $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ є одного порядку зі змінами, які пов'язані зі зміною концентрації носіїв струму.

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 іонізованих донорних та акцепторних станів на користь акцепторів. Дійсно, за концентрацій домішкових атомів Cr, x > 0.03, знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ стає додатним (рис. 5*б*, вставка). Це можливо, як зазначено вище, лише при зайнятті атомами Cr позиції 4*c* атомів Co. Однак це мало би привести до збільшення значень періоду



а *б*

Рис. 5. Зміна 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 K; 2 – T=160 K; 3 – T=250 K; 4 – T=380 K.

елементарної комірки $a(x)$ $TiCo_{1-x}Cr_xSb$. Ми ж в експерименті спостерігаємо монотонне зменшення. Можна припустити, що в напівпровіднику $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ одночасно з різною швидкістю відбувається як заміщення у позиції 4*c* атомів Co на атоми Cr, що генерує акцепторні стани, так і зайняття атомами Cr кристалографічної позиції 4*a*, що генерує донорні стани. Наведені експериментальні результати не дозволяють отримати числові значення швидкості генерування акцепторних та донорних станів, що можна зробити лише при співставленні результатів експериментальних вимірювань структурних та кінетичних властивостей з моделюванням цих властивостей за різних випадків розташування атомів в елементарній комірці. Однак, ці результати виходять за межі даної роботи.

Висновки

За результатами дослідження структурних, електрокінетичних та енергетичних властивостей напівпровідника $TiCo_{1-x}Cr_xSb$, отриманого легуванням TiCoSb атомами Cr, уведеними у структуру шляхом заміщення у кристалографічній позиції 4*c* атомів Co показано, що у $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ одночасно у різних співвідношеннях залежно від концентрації домішки генеруються структурні дефекти донорної та акцепторної природи. За концентрацій $x \geq 0.02$ провідність $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ носить металічний характер, а внесок від дії механізмів розсіювання носіїв струму у значення електроопору є одного порядку зі змінами концентрації носіїв струму. Встановлено, що за всіх температур на ділянці концентрацій $x = 0–0.02$ швидкість генерування донорів переважає швидкість генерування акцепторів, а за концентрацій $x > 0.02$ навпаки, швидкість генерування акцепторів є більшою, ніж донорів. На це вказують додатні значення термо-ерс $\alpha(x,T)$ $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ за $x > 0.03$. Для розуміння механізму структурних та енергетичних перетворень у $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ необхідно провести моделюванням цих властивостей за різних випадків розташування атомів в елементарній комірці.

Подяка

Робота виконана у рамках грантів МОН України № 0124U000989, № 0124U001146.

Стадник Ю. **–** к.х.н., пров.н.сп. кафедри неорганічної хімії ЛНУ ім. І. Франка;
Ромака Л. **–** к.х.н., пров.н.сп. кафедри неорганічної хімії ЛНУ ім. І. Франка;
Ромака В. **–** д.т.н., к.ф.-м.н., професор НУ «Львівська політехніка»;
Горинь А. **–** к.х.н., старший наук. сп. кафедри неорганічної хімії ЛНУ ім. І. Франка;
Ромака В. **–** д.т.н., к.х.н, доктор фізики Інституту дослідження твердого тіла ім. Лейбніца, Дрезден, Німеччина;
Луковський Т. **–** к.т.н., доцент НУ «Львівська політехніка»;
Поплавський О.П. – к.ф.-м. н., доцент Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

[1] R. Marazza, R. Ferro, G. Rambaldi, *Some phases in ternary alloys of titanium, zirconium, and hafnium, with a MgAgAs or $AlCu_2Mn$ type structure*, J. Less-Common Met. 39, 341 (1975); https://doi.org/10.1016/0022-5088(75)90207-6.
[2] V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, V.Ya. Krayovskyy, L.P. Romaka, O.P. Guk, V.V. Romaka, M.M. Mykyychuk, A.M. Horyn, *The latest heat-sensitive materials and temperature transducers*, Lviv Polytechnic Publishing House, Lviv (2020); https://opac.lpnu.ua/bib/1131184. [in Ukrainian].
[3] L.I. Anatychuk, Thermoelements and thermoelectric devices. Reference book, Naukova dumka, Kyiv (1979). [in Russian].
[4] B.I. Shklovskii and A.L. Efros, *Electronic properties of doped semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1984); https://doi.org/10.1007/978-3-662-02403-4.
[5] V.A.Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.G. Akselrud, V.V. Romaka, D. Frushart, P. Rogl, V.N. Davydov, Yu.K. Gorelenko, *Mechanism of local amorphization of a heavily doped $Ti_{1-x}V_xCoSb$ intermetallic semiconductor*, Semiconductors, 42(№7), 753 (2008); https://doi.org/10.1134/S1063782608070014.
[6] Yu Stadnyk, V.V. Romaka, L. Romaka, L. Orovchik, A. Horyn, *Synthesis, electrical transport, magnetic properties and electronic structure of $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ semiconducting solid solution*, J. Alloys Compd., 805, 840 (2019); https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.088.
[7] V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, A.M. Horyn, I.M. Romaniv, V.Z. Pashkevych, A.Ya. Horpeniuk, *Features of structural, energetic, electrokinetic investigation of energy and electrokinetic characteristics of thermoelectric material $TiCo_{1-x}Mn_xSb$*, J. Thermoelectricity, 3, 5 (2020); http://jt.inst.cv.ua/jt/jt_2020_03_en.pdf.
[8] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis*, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7 378, 118 (2001); https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118.
[9] M. Schruter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy, *First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys*, Phys. Rev. B, 52, 188 (1995); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.188.
[10] V. Moruzzi, J. Janak, A. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon Press, NY (1978); https://doi.org/10.1016/B978-0-08-022705-4.50002-8.
[11] *N.F. Mott and E.A. Davis*, Electronic processes in non-crystalline materials, Clarendon Press, Oxford (1979); https://doi.org/10.1002/crat.19720070420.

Yu. Stadnyk[1], L. Romaka[1], V.A. Romaka[2], A. Horyn[1], V.V. Romaka[3], T. Lukovskyy[2], O. Poplavskiy[4]

The influence of heavy doping of TiCoSb intermetallic semiconductor with Cr atoms on structural, kinetic and energetic properties

[1]*Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine, stadnykyu@gmail.com;*
[2]*National University "Lvivska Politechnika", Lviv, Ukraine, volodymyr.romaka@gmail.com;*
[3]*Leibniz Institute for Solid State and Materials Research, IFW-Dresden, Dresden, Germany, vromaka@gmail.com*
[4]*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine*

The structural, electrokinetic, and energetic properties of the $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ semiconductor obtained by doping TiCoSb with Cr atoms introduced into the structure by substituting Co atoms in the crystallographic position 4*c* were studied. It was shown that in $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ the structural defects of donor and acceptor nature are generated simultaneously in different ratios depending on the impurity concentration. At concentrations of $x \geq 0.02$, the conductivity of $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ has a metallic character, and the contribution of current carrier scattering mechanisms to the value of electrical resistivity is of the same order as changes in the concentration of current carriers. It was established that at all temperatures in the range of concentrations $x = 0–0.02$, the rate of generation of donors exceeds the rate of generation of acceptors, and at concentrations $x > 0.02$, on the contrary, the rate of generation of acceptors is greater than that of donors. This is indicated by the positive values of thermopower coefficient $\alpha(x,T)$ $TiCo_{1-x}Cr_xSb$ for $x > 0.03$.

Keywords: semiconductor, electrical conductivity, thermopower coefficient, Fermi level.