

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$

© Ромака В.А., Домінюк Т.І., Стадник Ю.В., Ромака Л.П., 2008

Розраховано розподіл електронної густини та досліджено температурні і концентраційні залежності питомого електроопору, коефіцієнта термо-ЕРС, структурні та енергетичні характеристики $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ у діапазонах, $T = 80 \div 380 \text{ K}$, $x = 0 \div 0,1$.

The structural descriptions and density of electron states calculation, electrotransport and crystal structure characteristics of $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ intermetallic semiconductor in ranges, $T = 80 \div 380 \text{ K}$ and $x = 0 \div 0,1$, respectively were investigated.

1. Вступ. Легування інтерметалічного напівпровідника $n\text{-ZrNiSn}$ домішками перехідних $3d$ -металів Cr, Mn, Fe, Co та Cu, які мають подібну електронну будову, тим не менше не супроводжувалося подібними змінами електрокінетичних, магнетних та структурних характеристик, а також різною є зміна розподілу електронної густини. Виявилось, що атоми Cr, Mn та Fe одночасно заміщають у різних співвідношеннях кристалографічні позиції атомів Zr та Ni, а ступінь зайнятості тієї чи іншої позиції залежить від сумарної концентрації уведеної домішки. Таке одночасне заміщення різних кристалографічних позицій атомів відображається у зміні значень періоду (a) елементарної комірки легуваних напівпровідників. У разі переважного заповнення легуючими атомами кристалографічних позицій атомів більшого розміру значення періоду елементарної комірки зменшуються, а у разі такого заповнення позицій атомів меншого розміру – зростають. Водночас у $n\text{-ZrNiSn}$ атоми Co та Cu займали лише кристалографічні позиції атомів Ni, що супроводжувалося монотонним збільшенням значень періоду елементарної комірки $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ та $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ [1-3].

Оскільки атоми Cr, Mn, Fe є акцепторною домішкою стосовно атомів Ni, та донорною стосовно атомів Zr, то одночасне заміщення легуючими атомами кристалографічних позицій атомів Ni та Zr супроводжується одночасним введенням у зразок дефектів донорної та акцепторної природи, відповідно. У разі легування $n\text{-ZrNiSn}$ атомами Co вводяться лише дефекти акцепторної природи, а у разі атомів Cu – лише дефекти донорної природи. Таке одночасне введення у зразки дефектів різної природи відображається у поведінці їхніх електрокінетичних та магнетних характеристик.

Пошук відповіді на причини одночасної генерації у легуваному зразку у різних співвідношеннях дефектів донорної та акцепторної природи є актуальним і з практичного погляду, оскільки інтерметалічні напівпровідники є одними із перспективних термоелектричних матеріалів, а одним із способів одержання матеріалів з наперед заданими властивостями є легування [4]. Встановлення механізмів та умов генерації дефектів в інтерметалічних напівпровідниках дає змогу глибше зрозуміти умови отримання максимальних значень термо-ЕРС і питомого електроопору, розробити принципи побудови термоелектричних елементів з покращаними метрологічними характеристиками на базі встановлених фізичних закономірностей функцій перетворення термоелектричних матеріалів для термоелектричної та електрорезистивної термометрії, а також як робочих елементів термоелектричних генераторів електричного струму.

У запропонованій роботі досліджено температурні залежності питомого опору (r), коефіцієнта термо-ЕРС (α), структурні характеристики, а також здійснений розрахунок розподілу електронної густини (DOS) інтерметалічного напівпровідника n -TiNiSn, сильно легованого домішкою Co. Концентрація домішок змінювалася: $N_A^{Co} \approx 9,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,005$) $\div 1,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,10$). Значні концентрації домішки дають змогу спостерігати особливості їхніх електрокінетичних характеристик за високих температур [5]. Методики отримання зразків, структурні дослідження, вимірювання питомого електроопору, коефіцієнта термо-ЕРС стосовно міді в інтервалі температур $80 \div 380 \text{ K}$, розрахунок DOS за самоузгодженим методом Корінгі–Кона–Ростокера у наближенні когерентного потенціалу (KKR-CPA-LDA) наведено у [1].

2. Структурні дослідження. Суттю структурних досліджень $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ була побудова моделі розташування атомів у вузлах елементарної комірки, при якому брегівський фактор відповідності між модельним уявленням кристалічної структури та експериментальними результатами дифракції рентгенівського випромінювання був найменшим. Дослідження n -TiNiSn показали, що кристалографічні позиції атомів Ti зайняті атомами Ta на 94,0%, а позиції атомів Ni зайняті атомами Ni на 95,6%. Отже, у n -TiNiSn відзначається “надлишок” Ni над Ti, що є дефектом донорної природи і пояснює природу “апріорного легування” TiNiSn донорною домішкою. Структурні дослідження $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ встановили, що атоми Co одночасно займають позиції атомів Ti та Ni, причому ступінь зайнятості позицій змінюється із зміною концентрації атомів. Можливість одночасного заміщення атомами Co кристалографічних позицій атомів Ti та Ni пояснюється наявністю вакансій позиціях Ti та Ni у кристалічній структурі n -TiNiSn.

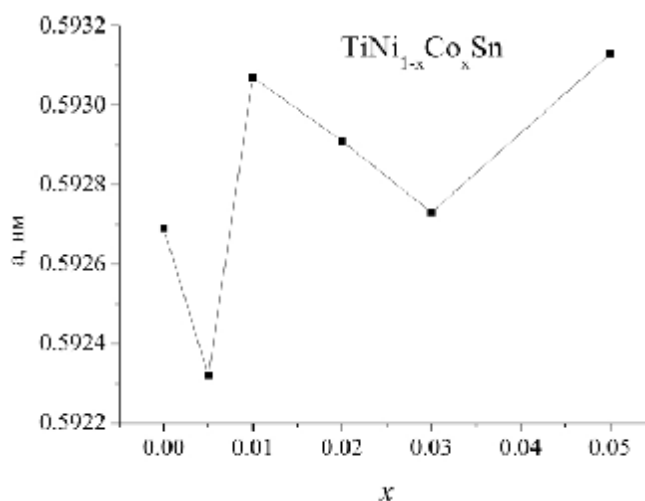


Рис. 1. Зміна значень $a(x)$ $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$

Із рис. 1 випливає, що на ділянці концентрацій домішки $x = 0 \div 0,005$ значення періоду елементарної комірки є меншими, ніж нелегованого зразка n -TiNiSn. Така поведінка $a(x)$ засвідчує, що атоми Co більшою мірою заміщують кристалографічні позиції атомів більшого розміру Ti, ніж Ni. Враховуючи, що Co є донором стосовно Ti, то на ділянці концентрацій домішки $x = 0 \div 0,005$ можна очікувати відповідних змін на електрокінетичних характеристиках $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$. Подібні зміни також на ділянці $x = 0,005 \div 0,01$.

Отже, рентгеноструктурні дослідження показують, що контрольоване уведення у n -TiNiSn атомів Co супроводжується практично 100 % заповненням позицій атомів у вузлах елементарної комірки, атоми Co одночасно займають у різних пропорціях кристалографічні позиції атомів Ti та Ni, що також означає одночасне уведення у напівпровідник дефектів донорної та акцепторної природи.

3. Розрахунок розподілу електронної густини (DOS). Із результатів розрахунків, наведених на рис. 2, випливає, що n -TiNiSn є напівпровідником, в якому енергетична щілина (ϵ_g) між зоною провідності та валентною зоною утворюється у результаті сильної гібридизації d -станів перехідних елементів Ti та Ni. Електронна густина зони провідності визначається d -станами Ti, тоді як валентна зона - d -станами Ni, які перекриваються з d -станами Ti та p -станами Sn.

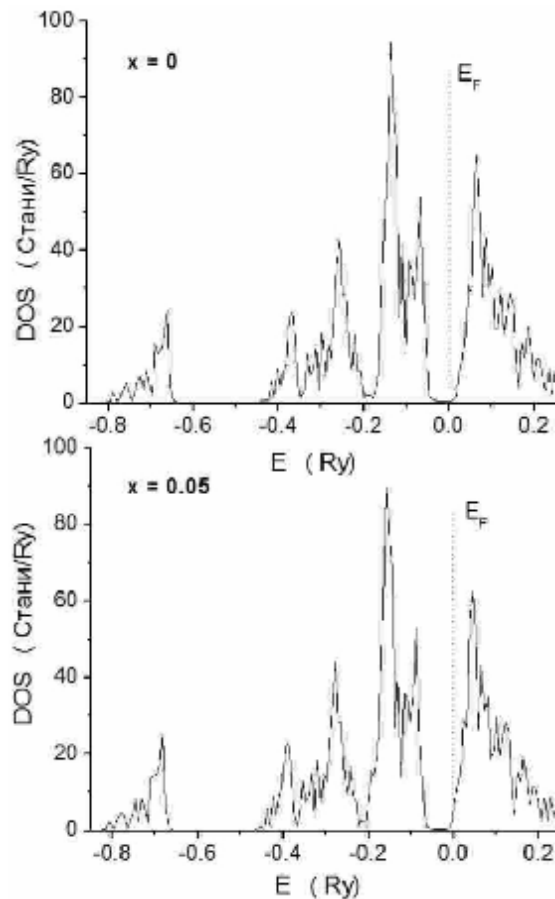


Рис. 2. Зміна DOS $TiNi_{1-x}Co_xSn$.

Рівень Фермі у n -TiNiSn, як і у випадку n -ZrNiSn, розташовується у забороненій зоні біля дна зони провідності, що в експерименті буде давати від'ємний знак коефіцієнта термо-ЕРС. Із результатів розрахунку також випливає, що заміщення атомів Ti на Co чи Ni на Co не змінює спостережуваної форми розподілу електронної густини відповідно до сильної гібридизації між усіма елементами, а $TiNi_{1-x}Co_xSn$ залишається напівпровідниковим твердим розчином.

Легування n -TiNiSn акцепторною домішкою Co супроводжується зміною інтенсивності піків валентної зони та зони провідності, дрейфом рівня Фермі у напрямку валентної зони, що призведе до зміни типу основних носіїв струму, а в експерименті до зміни знака коефіцієнта термо-ЕРС та зменшення значень енергії активації ϵ^p_1 із рівня Фермі на рівень протікання валентної зони $TiNi_{1-x}Co_xSn$. Уже при $x = 0,1$ рівень Фермі перетне рівень протікання валентної зони, а при $x = 0,5$ розташується глибоко у валентній зоні. Електропровідність $TiNi_{1-x}Co_xSn$ буде мати металічний характер. Розрахунки показують, що найбільша зміна густини станів на рівні Фермі $TiNi_{1-x}Co_xSn$ відзначається при $x < 0,1$.

Отже, легування інтерметалічного напівпровідника n -TiNiSn домішкою Co супроводжується зміною типу основних носіїв струму, монотонним дрейфом рівня Фермі у напрямку валентної зони з подальшим перетинанням рівня протікання валентної зони, реалізацією переходу провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [5].

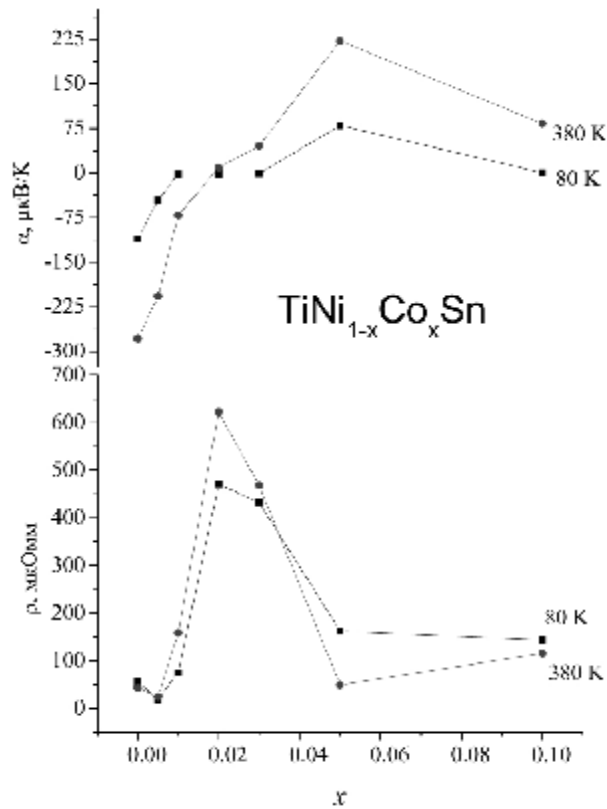


Рис. 3. Зміна значень питомого електроопору та коефіцієнта термо-ЕРС $TiNi_{1-x}Co_xSn$

4. Дослідження електрокінетичних характеристик. Температурні залежності питомого електроопору $TiNi_{1-x}Co_xSn$ є характерними для напівпровідників – питомий електроопір зменшується із збільшенням температури, а на залежностях $\ln\rho(1/T)$ відзначаються високо- та низькотемпературні активаційні ділянки. Уведення найменш досяжної в експерименті концентрації домішки Co супроводжується зменшенням значень питомого електроопору (рис. 3), наприклад, при $T = 80\text{ K}$ від $\rho_{x=0} = 43,3\text{ мкОм}\cdot\text{м}$ до $\rho_{x=0,005} = 24,2\text{ мкОм}\cdot\text{м}$.

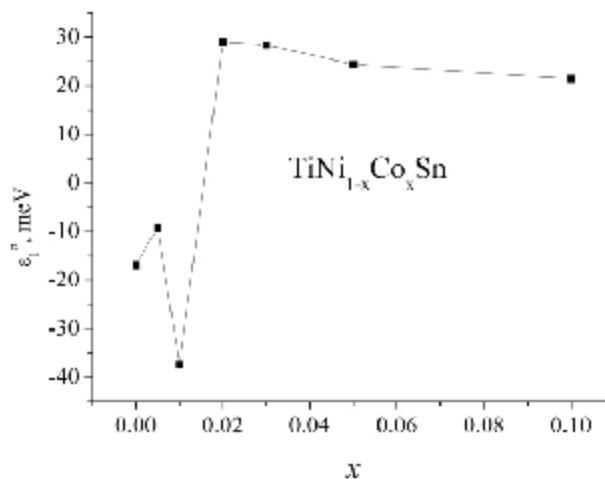


Рис. 4. Зміна енергій активації $\epsilon_1(x)$ $TiNi_{1-x}Co_xSn$

Така поведінка $\rho(x)$ на ділянці $x = 0 \div 0,005$ засвідчує збільшення густини станів на рівні Фермі і можлива лише у разі введення у n - $TiNiSn$ донорної домішки. Збільшення значень

електропровідності на ділянці $x = 0 \div 0,005$ можна пов'язати із збільшенням концентрації вільних електронів шляхом їх термічного закиду із рівня Фермі у зону провідності ($\sigma(\varepsilon) \sim n(\varepsilon)$). Рівень Фермі повинен дрейфувати у напрямку валентної зони. Поведінка $\rho(x)$ на ділянці $x = 0 \div 0,005$ підтверджує висновки рентгеноструктурних досліджень, що на цій концентраційній ділянці атоми Co більшою мірою заміщують позиції атомів Ti, виступаючи донорною домішкою. Зміна значень коефіцієнту термо-ЕРС $TiNi_{1-x}Co_xSn$ підтверджує зроблені нами припущення про різний характер входження атомів Co у кристалічну структуру інтерметалічного напівпровідника. Те, що атоми Co на ділянці $x = 0 \div 0,005$ виступають донорною домішкою, засвідчують від'ємні значення коефіцієнта термо-ЕРС.

Цей висновок також підтверджують результати рис. 4, які відображають зміну значень енергії активації ε_1 із рівня Фермі на рівень протікання зон неперервних енергій у разі зміни концентрації домішки Co у n -TiNiSn. Уведення найменшої концентрації домішки Co супроводжується дрейфом рівня Фермі у напрямку зони провідності від значень $\varepsilon_1(x=0) = 16,9$ меВ до $\varepsilon_1(x=0,005) = 9,8$ меВ (різні знаки ε_1 на рис. 4 відображають різну активацію носіїв струму: знак "мінус" – активація електронів з донорного рівня у зону провідності і знак "плюс" – активація дірок у валентну зону). Збільшення значень питомого електроопору $TiNi_{1-x}Co_xSn$ на ділянці концентрацій $x = 0,005 \div 0,02$ можна пов'язати із зменшенням концентрації вільних електронів, рівень Фермі дрейфує у напрямку валентної зони.

На ділянці концентрацій $x = 0,005 \div 0,01$ рівень Фермі відійшов від рівня протікання зони провідності з $\varepsilon_1(x=0,005) = 9,8$ меВ до $\varepsilon_1(x=0,01) = 39,8$ меВ. У діапазоні концентрацій домішки $x = 0,01 \div 0,02$ рівень Фермі перетне середину забороненої зони і підійде до краю рівня протікання валентної зони на відстань $\varepsilon_1(x=0,02) = 31,8$ меВ. Про це, зокрема, свідчить зміна знака коефіцієнта термо-ЕРС (рис. 3). Зменшення значень питомого електроопору $TiNi_{1-x}Co_xSn$ при $x > 0,02$ пояснюється збільшенням концентрації вільних дірок, густини станів на рівні Фермі валентної зони при підході рівня Фермі до рівня протікання валентної зони. На підставі поведінки $\rho(x)$ та $\alpha(x)$ можемо припустити, що у цьому діапазоні концентрацій домішок атоми Co більшою мірою заміщають атоми Ni, ніж атоми Ti.

5. Висновки. Отже, введення атомів Co у кристалічну структуру n -TiNiSn супроводжується одночасним заміщенням кристалографічних позицій атомів Ni та Ti і є джерелом генерації одночасно дефектів акцепторної та донорної природи. Положення рівня Фермі у $TiNi_{1-x}Co_xSn$ буде визначатися ступенем заміщення атомами Co атомів Ni та Ti, а атоми Co хаотично (неупорядковано) розташовуються у кристалічній структурі інтерметалічного напівпровідника $TiNi_{1-x}Co_xSn$, що є додатковим свідченням локальної аморфізації кристалічної структури.

Робота виконана за грантами Міністерства освіти і науки України (№ 0106U001299, № 0108U000333) та Національної академії наук України (№ 0106U000594).

1. Вплив режимів термообробки на провідність сильнолегованих напівпровідників n -ZrNiSn. I. Експериментальні результати // Укр. фіз. журн. – 2006. – Т. 51, № 7. – С.703-709. 2. Ромака В.А., Стадник Ю.В., Фрушарт Д., Тобола Я., Гореленко Ю.К., Ромака Л.П., Чекурін В.Ф., Горинь А.М. Особливості легування інтерметалічного напівпровідника p -TiCoSb донорною домішкою Си. I. Розрахунок електронної структури // Укр. фіз. журн. – 2007. – Т. 52, № 5 – С.455-459. 3. Ромака В.А. Стадник Ю.В., Фрушарт Д., Тобола Я., Гореленко Ю.К., Ромака Л.П., Чекурін В.Ф., Горинь А.М. Особливості легування інтерметалічного напівпровідника p -TiCoSb донорною домішкою Си. II. Експериментальні дослідження // Укр. фіз. журн. – 2007. – Т. 52, № 7. – С.650-656. 4. Nolas G.S., Sharp J., Goldshmid H.J. Thermoelectrics. Basic Principles and New Materials Developments. – New York: Springer, 2001. – 293 p. 5. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. – М., Наука, 1979.