

ВИМІРЮВАЛЬНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОМЕТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$. КІНЕТИЧНІ, ЕНЕРГЕТИЧНІ ТА МАГНІТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

INVESTIGATION OF THERMOMETRIC MATERIAL $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$. KINETIC, ENERGY AND MAGNETIC CHARACTERISTICS

*Крайовський В. Я., д-р техн. наук, проф., Рокоманюк М. В., пров. спец.,
Ромака В. А., д-р техн. наук, проф.*

*Національний університет “Львівська політехніка”, Україна,
Стадник Ю. В., канд. хім. наук, пров. наук. співр., Ромака Л. П., канд. хім. наук,
пров. наук. співр., Горинь А. М., канд. хім. наук, ст. наук. співр.,
Львівський національний університет ім. І. Франка, Україна
e-mail: volodymyr.kraiovskyi@gmail.com*

*Volodymyr Krayovsky, Dr. Sc., Prof., Mariya Rokomanyk, Senior Specialist,
Volodymyr Romaka, Dr. Sc., Prof.*

Lviv Polytechnic National University, Ukraine

*Yuriy Stadnyk, Ph. Dr., Senior Scientist, Lyubov Romaka, Ph. D., Senior Scientist,
Andriy Horyn, Ph. D., Senior Research,*

*Ivan Franko National University of Lviv, Ukraine
e-mail: volodymyr.kraiovskyi@gmail.com*

<https://doi.org/10.23939/istcmtn2019.04.00>

Анотація. Подано першу частину комплексного дослідження термометричного матеріалу $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ для виготовлення чутливих елементів термоелектричних та електрорезистивних термоперетворювачів. Досліджено кінетичні, енергетичні та магнітні характеристики напівпровідникового термометричного матеріалу $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ у діапазонах: $T=80-400$ К, $x=0,005-0,15$. Виявлено механізми одночасного генерування у напівпровіднику структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Попередні дослідження показали, що результати моделювання енергетичних та кінетичних характеристик термометричних матеріалів на основі $TiCoSb$ не узгоджуються із результатами експериментальних вимірювань, що не дає змоги прогнозувати та отримувати матеріал із наперед заданими характеристиками. Виникло припущення, що структура базового напівпровідника $TiCoSb$ є дефектною і містить у позиції $4a$ атомів Ti вакансії, що власне і генерує акцептори. Окрім того, не виключалося зайняття домішковими атомами інших позицій, що також генерує акцептори. Наприклад, якщо до структури сполуки $TiCoSb$ ввести атоми V , заміщуючи у позиції $4a$ атоми Ti , що генерує донори, також може відбуватися одночасне часткове зайняття атомами V кристалографічної позиції $4c$ атомів Co , що призведе до генерування структурних дефектів акцепторної природи (в атомі V менше $3d$ -електронів, ніж в атомі Co). Розуміти структурні та енергетичні особливості базового напівпровідника $TiCoSb$ вкрай важливо, бо це дає змогу визначити шляхи оптимізації характеристик термометричних матеріалів легуванням певним типом та концентрацією домішок. Результат комплексного дослідження кінетичних, енергетичних та магнітних характеристик термометричного матеріалу $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ – виявлення у напівпровіднику структурних дефектів донорної та акцепторної природи. Виникло припущення, що у термометричному матеріалі $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ спостережувана невідповідність результатів пов’язана саме із неповним розумінням просторового розташування атомів та генерованих ними домішкових енергетичних рівнів у вихідній сполуці $TiCoSb$.

Ключові слова: електронна структура, електроопір, коефіцієнт термо-ЕРС.

Abstract. The first part of the complex study of the thermometric material $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ for the production of sensitive elements of thermoelectric and resistive thermotransducers is presented. The kinetic, energetic and magnetic characteristics of the $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ semiconductor thermometric material in the ranges $T = 80-400$ K, $x = 0.005-0.15$ have been investigated. The mechanisms of simultaneous generation of structural defects of acceptor and donor natures in the semiconductor are revealed. Previous studies have found that the results of modeling the temperature and kinetic characteristics of thermometric materials based on $TiCoSb$ do not agree with the results of experimental measurements, which does not allow predict and obtain a material with predetermined characteristics. It has been suggested that the structure of the $TiCoSb$, as the basic semiconductor, is defective and contains vacancies in the position $4a$ of the atoms, which itself generates acceptors. In addition, the occupation of impurity atoms of other positions, which also generates acceptors, is not excluded. For example, while introducing into the structure of a $TiCoSb$ compound atoms V by substitution at the $4a$ position of the donor-generating Ti -atoms, simultaneous partial occupation by the V atoms of the crystallographic $4c$ position of the Co atoms may occur. The latter leads to the generation of acceptor nature structural defects.

The importance of understanding the structural and energetic features of the TiCoSb basic semiconductor is crucial since it provides a way of optimizing the performance of thermometric materials by doping with a certain type and concentration of impurities. The result of a comprehensive study of the kinetic, energy and magnetic characteristics of $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ is the detection of donor and acceptor structural defects in a semiconductor. It is suggested that the thermometric material $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ observed discrepancies is caused by the incomplete understanding of the spatial arrangement of impurities and their energy levels generated in the TiCoSb basis. This problem requires additional research, which will be considered sooner.

Key words: Electronic structure; Resistivity; Coefficient of TEP.

Introduction

Напівпровідникові термометричні матеріали на основі напівгейслерової фази TiCoSb володіють високими та стабільними у широкому температурному діапазоні значеннями питомого опору $\rho(T,x)$ та коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(T,x)$ [1], що є необхідною умовою для виготовлення на їхній основі чутливих елементів термоперетворювачів. Оптимізація параметрів термоелектричних матеріалів для досягнення максимальних значень питомого опору $\rho(T,x)$ та коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(T,x)$ здійснюється легуванням базового напівпровідника TiCoSb, внаслідок чого отримані матеріали стають сильнолегованими і сильнокомпенсованими напівпровідниками (СЛСКН) [2].

Дослідження [1] встановили, що результати моделювання енергетичних та кінетичних характеристик термометричних матеріалів на основі TiCoSb не узгоджуються із результатами експериментальних вимірювань, що не дає змоги прогнозувати та отримувати матеріал із наперед заданими характеристиками.

Автори [1] припустили, що структура базового напівпровідника TiCoSb дефектна і містить у позиції 4a атомів Ti вакансії, що власне і генерує акцептори. Окрім того, не виключалося зайняття домішковими атомами інших позицій, що також генерує акцептори. Наприклад, в разі уведення до структури сполуки TiCoSb атомів V із заміщенням у позиції 4a атомів Ti, що генерує донори, можливе також одночасне часткове зайняття атомами V кристалографічної позиції 4c атомів Co, що призведе до генерування структурних дефектів акцепторної природи (в атомі V менше 3d-електронів, ніж в атомі Co).

Розуміння структурних та енергетичних особливостей базового напівпровідника TiCoSb вкрай важливе, бо забезпечує бачення шляхів оптимізації характеристик термометричного матеріалу легуванням певним типом та концентрацією домішок.

У цьому контексті цікаво дослідити новий термометричний матеріал $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, отриманий заміщенням у позиції 4a атомів Ti ($3d^24s^2$) на атоми Sc ($3d^14s^2$). При цьому в кристалі повинні генеруватися структурні дефекти акцепторної природи, оскільки в атомі Sc менше 3d-електронів. Своєю чергою, електрокінетичні дослідження дадуть змогу підтвердити, чи справді реалізується твердий розчин

заміщення, тобто чи відбуватиметься зміна типу електропровідності напівпровідника $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ з електронного на дірковий, що дасть можливість використовувати матеріал для виготовлення двох гілок термопар. Проведені дослідження також допоможуть зрозуміти природу дефектів базового напівпровідника TiCoSb, що зробить процес оптимізації характеристик термометричного передбачуваним.

Недоліки

Дослідженнями [1] встановлено, що результати математичного моделювання енергетичних та кінетичних характеристик термометричних матеріалів на основі TiCoSb не узгоджуються із результатами експериментальних вимірювань, що не дає змоги прогнозувати та отримувати чутливі елементи термоперетворювачів із наперед заданими характеристиками.

Мета роботи

Дослідити температурні та концентраційні залежності питомого опору $\rho(T,x)$, коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(T,x)$ та магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ напівпровідникового термометричного матеріалу $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ для встановлення механізмів електропровідності, що є основою для подальшого математичного моделювання енергетичних та кінетичних характеристик чутливих елементів термоперетворювачів.

Методики досліджень

Термометричні матеріали $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Методом рентгеноструктурного аналізу (метод порошку) отримано масиви даних (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $CuK\alpha_1$) та на їх основі розраховано структурні характеристики. Хімічний та фазовий склади зразків контролювали за допомогою мікрозондового аналізатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Вимірювали температурні й концентраційні залежності питомого опору (ρ) та коефіцієнта термо-ЕРС (α) відносно міді та магнітної сприйнятливості (χ) (метод Фарадея) зразків $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ у діапазонах: $T=80-400$ К, $N_A^V \approx 9.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} - 1.9 \cdot 10^{21} \cdot \text{см}^{-3}$ ($x=0,005-0,10$).

Дослідження кінетичних, енергетичних та магнітних характеристик $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$

Температурні та концентраційні залежності питомого опору ρ та коефіцієнта термо-ЕРС α $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ наведено на рис. 1 і 2. Залежність $\ln(\rho(1/T))$ $TiCoSb$ апроксимується за допомогою відомого співвідношення [2]:

$$\rho(T) = \rho_{01} \exp\left(\frac{\varepsilon_1^p}{k_B T}\right) + \rho_{03} \exp\left(\frac{\varepsilon_3^p}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де ε_1^p – енергія активації із рівня Фермі ε_F у зону неперервних енергій; ε_3^p – енергія активації стрибкової провідності по локалізованих станах з енергіями, близькими до енергії Фермі ε_F . На основі високотемпературних активаційних ділянок залежностей $\ln(\rho(1/T))$ з використанням (1) розраховано енергію активації електронів з рівня Фермі ε_F у зону провідності, що дає змогу визначити положення рівня Фермі ε_F у забороненій зоні напівпровідника $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, а також значення енергії стрибкової провідності ε_3^p . Своєю чергою, на підставі високотемпературних ділянок залежностей коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(1/T)$, використовуючи рівняння (2), обчислено енергії активації ε_1^a та ε_3^a , значення яких пропорційні до амплітуди модуляції зон неперервних енергій та дрібномасштабних флуктуацій СЛКН, відповідно [1, 2]:

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

де γ – параметр, близький до 1.

Отримані результати для $TiCoSb$ збігаються з раніше отриманими в [1]. На сильну компенсацію, тобто близьку концентрацію акцепторів та донорів, вказують результати досліджень коефіцієнта термо-ЕРС α (рис. 1). У діапазоні $T=80-90$ К $TiCoSb$ є напівпровідником діркового типу провідності, про що свідчать додатні значення коефіцієнта термо-ЕРС: $\alpha_{80\text{ К}}=7,75$ мкВ/К та $\alpha_{90\text{ К}}=0,71$ мкВ/К. За вищих температур відбувається зміна знака коефіцієнта термо-ЕРС α ($\alpha_{95\text{ К}}=-6,33$ мкВ/К) й електрони стають основними носіями струму.

Очевидно, у кристалі сполуки $TiCoSb$ одночасно є дефекти донорної та акцепторної природи, які породжують у забороненій зоні відповідні донорні та акцепторні енергетичні рівні (зони). За низьких температур енергія електрона недостатня для закиду в зону провідності ε_C (для іонізації донора), а домішкові акцепторні стани є дрібними. Температура 80 К і менша достатні для іонізації акцепторів і дірки стають основними носіями струму. Зі зростанням температури, коли

уможливлюється іонізація донорів, збільшується концентрація електронів та їхній внесок у провідність. З цих умов коефіцієнт термо-ЕРС змінює знак із додатного на від'ємний, а рівень Фермі ε_F за температури $T_{inv} \approx 90$ К перетинає середину забороненої зони ε_g .

Додавання до $TiCoSb$ найменшої в експерименті концентрації атомів Sc із заміщенням атомів Ti радикально змінює характер поведінки питомого опору ρ та коефіцієнта термо-ЕРС α $Ti_{0,995}Sc_{0,005}CoSb$. В температурному діапазоні 80–350 К значення питомого опору ρ збільшуються зі зростанням температури, а провідність $Ti_{0,995}Sc_{0,005}CoSb$ є металічною. Тобто додавання найменшої в експерименті концентрації атомів Sc ($x=0,005$), які повинні генерувати акцептори, змінило положення рівня Фермі ε_F у спосіб, який може спричинити лише поява у напівпровіднику донорів. Так, якщо в $TiCoSb$ рівень Фермі ε_F містився у забороненій зоні, то металізація провідності $Ti_{0,995}Sc_{0,005}CoSb$ засвідчує, що він не лише наблизився до зони провідності, але і перетнув її рівень протікання, а електрони залишаються основними носіями електрики. На це вказують від'ємні значення коефіцієнта термо-ЕРС α $Ti_{0,995}Sc_{0,005}CoSb$. Це можливо лише за умови генерування донорів у напівпровіднику, природа яких нам поки не відома.

Металізація провідності $Ti_{0,995}Sc_{0,005}CoSb$ не відповідає очікуванням. Адже прогнозували, що за найменшої концентрації акцепторної домішки Sc рівень Фермі ε_F дрейфуватиме від зони провідності ε_C до середини забороненої зони ε_g . Тому на високотемпературній ділянці залежності $\ln(\rho(1/T))$ має бути активаційна ділянка, пов'язана з термічним закидом електронів з рівня Фермі ε_F у зону провідності ε_C , а значення енергії активації електронів ε_1^p повинно бути більшим, ніж у випадку $TiCoSb$.

Така непередбачуваність результатів експериментальних досліджень кінетичних характеристик напівпровідника за найменшої концентрації домішки Sc ($x=0,005$) може бути наслідком як низької якості синтезованого зразка, так і неповного урахування особливостей кристалічної структури $Ti_{0,995}Sc_{0,005}CoSb$ під час моделювання характеристик. Однак під час металографічних досліджень зразків $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ [3] встановили їхню однорідність та відповідність між складом зразка на поверхні та шихти компонентів перед синтезом.

З іншого боку, наявність за температури ~ 350 К на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ та $\alpha(1/T)$ $Ti_{0,995}Sc_{0,005}CoSb$ екстремумів свідчить про появу та участь у провідності напівпровідника вільних дірок, які змусили рівень Фермі ε_F повернутися у заборонену зону ε_g . Цей результат відповідає очікуванням, які передбачали генерування у кристалі $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ акцепторів.

За більшої концентрації акцепторів у зразку $\text{Ti}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{CoSb}$ залежність $\ln(\rho(1/T))$ подібна до такої для зразка $\text{Ti}_{0.995}\text{Sc}_{0.005}\text{CoSb}$, однак принципові зміни відбулися у поведінці коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(1/T)$, що відображає динаміку зміни співвідношення електронів та дірок у провідності напівпровідника. Так, у температурному діапазоні 80–350 К знак коефіцієнта термо-ЕРС від'ємний, а отже, електрони є основними носіями струму. Однак, як видно з рис. 1, на залежності $\alpha(1/T)$ є мінімум за температури ~ 300 К, після чого із підвищенням температури значення коефіцієнта термо-ЕРС α стрімко зменшуються за абсолютною величиною та змінюють знак за температури $T \geq 340$ К: основними носіями струму $\text{Ti}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{CoSb}$ стають дірки. На це вказують додатні значення коефіцієнта термо-ЕРС α .

Така поведінка коефіцієнта термо-ЕРС зрозуміла і прогнозована, оскільки заміщення атомів Ti на атоми Sc генерує у кристалі структурні дефекти

акцепторної природи. У сполуці TiCoSb за високих температур, коли іонізуються усі структурні дефекти як донорної, так і акцепторної природи, знак коефіцієнта термо-ЕРС α був від'ємним, що свідчило про переважання (більшу кількість) дефектів донорної природи над акцепторними. Заміщення атомів Ti на Sc за $x=0,005$ не дало змоги радикально змінити співвідношення донорів та акцепторів на користь останніх. Однак вже за $x=0,01$ та всіх вищих концентрацій домішкових атомів Sc, уведених до структури сполуки TiCoSb , кількість структурних дефектів акцепторної природи переважає кількість донорів, на що вказують додатні значення коефіцієнта термо-ЕРС α $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$ за температур 80–400 К. Отже, у напівпровідниках $\text{Ti}_{0.995}\text{Sc}_{0.005}\text{CoSb}$ та $\text{Ti}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{CoSb}$ участь в електропровідності одночасно беруть електрони та дірки, співвідношення між якими (ступінь компенсації) змінюється із температурою.

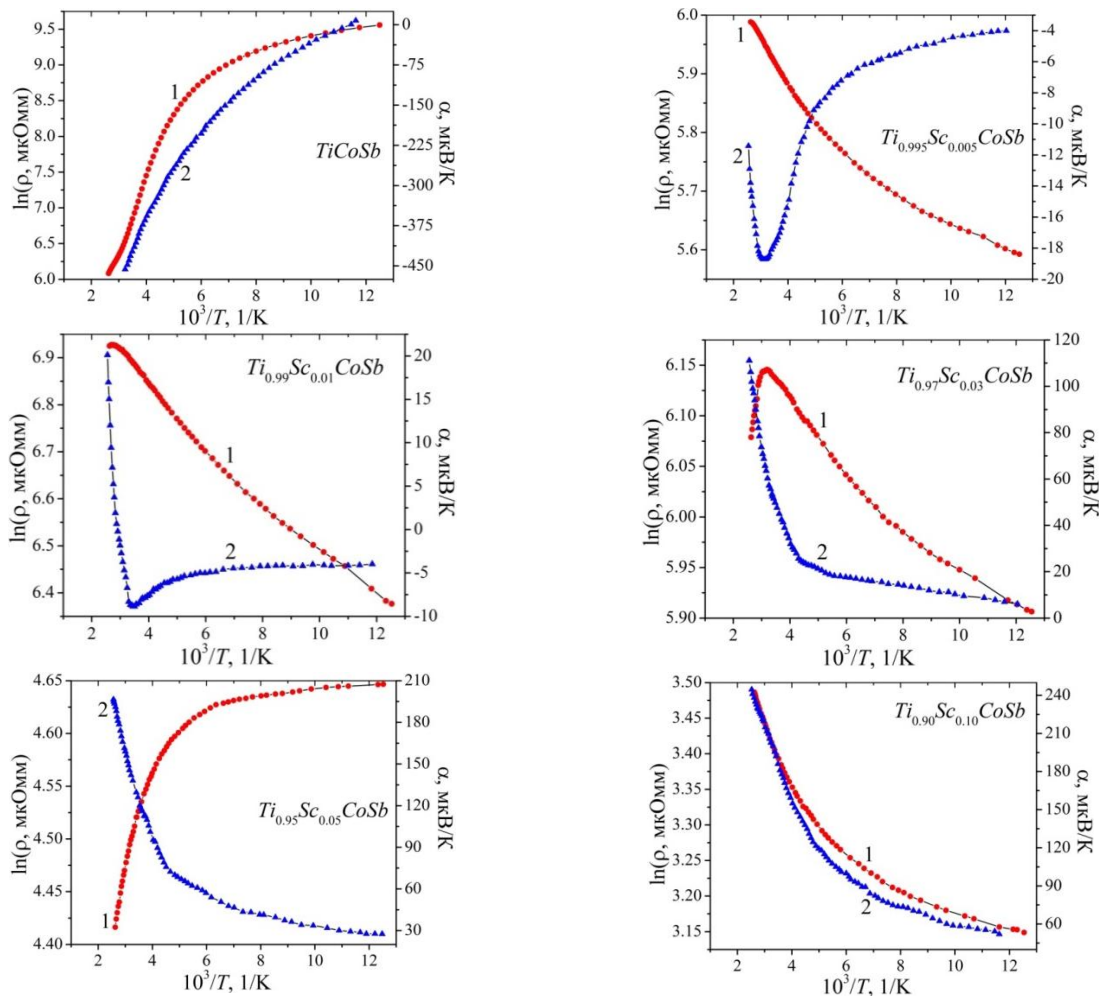


Рис. 1. Температурні залежності питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ та коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(1/T)$ термометричного матеріалу $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$

Fig. 1. The temperature dependences of the specific resistance $\ln(\rho(1/T))$ and the coefficient of thermo-EMF $\alpha(1/T)$ of thermometric material $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$

Залежності $\ln(\rho(1/T))$ $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$ відображають динаміку зміни положення рівня Фермі ε_F стосовно зон неперервних енергій. Так, у $\text{Ti}_{0,97}\text{Sc}_{0,03}\text{CoSb}$ у температурному діапазоні $T=80\text{--}320$ рівень Фермі ε_F міститься у валентній зоні зони ε_V , про що свідчать як додатні значення коефіцієнта термо-ЕРС α , так і металічний тип провідності (значення питомого опору зростають зі збільшенням температури). Наявність екстремуму на залежності $\ln(\rho(1/T))$ за температури $T \approx 320$ К та формування активаційної ділянки з її зростанням показує, що рівень Фермі ε_F покинув валентну зону ε_V і розташувався у забороненій зоні ε_g напівпровідника. Це може відбутися за умови іонізації наявних донорів, однак їхня концентрація недостатня для зміни типу провідності.

За ще більших концентрацій Sc ($x \geq 0,05$) кількість генерованих у кристалі структурних дефектів акцепторної природи набагато переважає кількість донорів, що приводить до входження рівня Фермі ε_F у валентну зону ε_V . На це вказують додатні значення коефіцієнта термо-ЕРС α – вільні дірки є основними носіями струму, а провідність є металічною.

Зміна значень питомого опору $\rho(x, T)$ та коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(x, T)$ напівпровідника $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$ за різних температур (рис. 2) доповнюють міркування щодо природи носіїв струму. Збільшення концентрації домішкових атомів Sc у структурі сполуки TiCoSb з $x=0,005$ до $x=0,01$ супроводжується зростанням значень питомого опору, наприклад, за температури $T=80$ К, з $\rho(x=0,005)=268,4$ мкОм·м до

$\rho(x=0,01)=587,8$ мкОм·м. Така поведінка $\rho(x, T)$ спричинена зменшенням концентрації вільних електронів під час їх “виморожування” на домішкові акцепторні стани, що логічно приведе до збільшення значень опору. Основними носіями струму до температур $T \leq 350$ К є електрони, на що вказують від’ємні значення коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(x, T)$. За вищих температур концентрація вільних дірок у зразку $\text{Ti}_{0,99}\text{Sc}_{0,01}\text{CoSb}$ стане більшою, ніж електронів, а знак коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(x, T)$ є додатним (рис. 2). Можемо констатувати, що напівпровідник $\text{Ti}_{0,99}\text{Sc}_{0,01}\text{CoSb}$ сильно легований та повністю компенсований, коли концентрації іонізованих донорів та акцепторів близькі, а рівень Фермі ε_F при цьому розташований у середині забороненої зони ε_g .

За більших концентрацій домішки Sc значення питомого електроопору $\rho(x, T)$ $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$ стрімко зменшуються, а за концентрацій $x \geq 0,06$ ця зміна вже є незначною. За цих концентрацій $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$ основними носіями струму є вільні дірки, на що вказують додатні значення коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(x, T)$ (рис. 7). Тому стрімке зменшення значень $\rho(x, T)$ на ділянці концентрацій $0,01 \leq x \leq 0,08$ пов’язане із перетином рівнем Фермі ε_F середини забороненої зони ε_g та наближенням до рівня протікання валентної зони ε_V , який перетне за $x \approx 0,08$, що зумовлює стрімке зростання концентрації вільних дірок, оскільки енергія іонізації акцепторів зменшується. Перетин рівнем Фермі ε_F рівня протікання валентної зони ε_V та рух у цій зоні не дають значного внеску в зміну концентрації дірок, що зумовлює вихід залежності $\rho(x, T)$ за концентрацій $x \geq 0,08$ на квазінасичення.

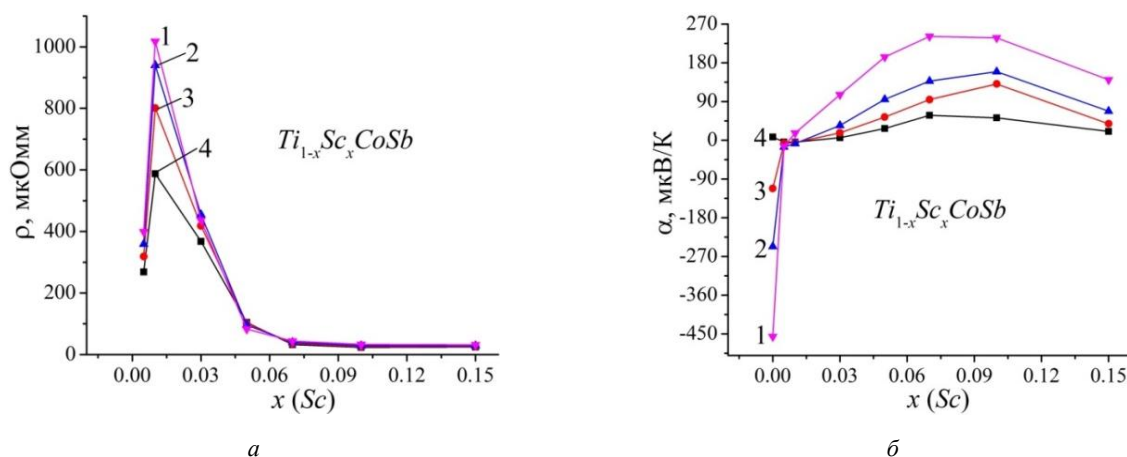


Рис. 2. Зміна питомого опору $\rho(x, T)$ (а) та коефіцієнта термо-ЕРС $\alpha(x, T)$ (б) $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$ за різних температур: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К

Fig. 2. Change of specific resistance $\rho(x, T)$ (a) and coefficient of thermo-EMF. $\alpha(x, T)$ (b) $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$ at different temperatures: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К

Цікавими є результати вимірювання магнітної сприйнятливості χ термометричного матеріалу $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$ (рис. 3), які, в основному, узгоджуються з висновками електрокінетичних досліджень. Вимірювання показали, що зразки $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$, $x > 0,005$, є парамагнетиками Паулі, в яких магнітна сприйнятливості χ визначається виключно електронним газом і пропорційна до густини електронних станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ [4, 5]. Як видно з рис. 3, залежність $\chi(x)$ за $x > 0,03$ стрімко змінює нахил, виходить на плато і практично не змінюється до $x = 0,15$. Тобто збільшення концентрації акцепторної домішки і можливе збільшення концентрації вільних дірок мало змінює значення густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$. Така поведінка $\chi(x)$ ($\chi \sim g(\epsilon_F)$) можлива за умови перетину рівнем Фермі ϵ_F рівня протікання валентної зони ϵ_V $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$ та з подальшим дрейфом по зоні неперервних енергій, що і показали наведені вище результати.

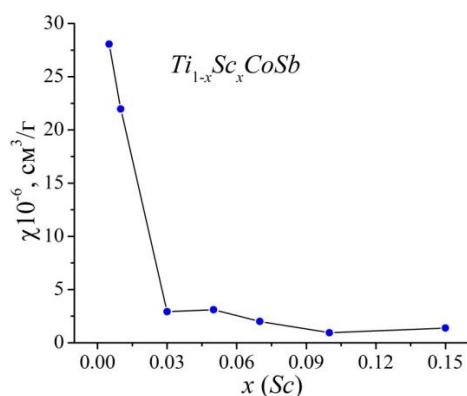


Рис. 3. Зміна магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$ за температури $T = 300$ K

Fig. 3. Change of magnetic susceptibility $\chi(x)$ $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$ at $T = 300$ K

Отже, кінетичні та магнітні дослідження напівпровідникового твердого розчину $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$ показали, що за малих концентрацій домішкових атомів Sc існує невідповідність між результатами моделювання електронної структури та експериментальних вимірювань. Оскільки оптимізацію термоелектричних характеристик здійснено легуванням базового напівпровідника TiCoSb , то вкрай важливе розуміння особливостей його кристалічної та електронної структур. Адже будь-яка сполука або напівпровідниковий твердий розчин лише тоді перейдуть у статус *термометричного матеріалу*, коли їхні структурні, енергетичні, кінетичні тощо характеристики будуть зрозумілими і прогнозованими.

Інакше кажучи, досліджуючи $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$, ми зобов'язані ідентифікувати причини, які спричиняють непрогнозовану поведінку характеристик.

Можемо припустити, що у термометричному матеріалі $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$ спостережувана невідповідність результатів пов'язана саме із неповним розумінням просторового розташування атомів та генерованих ними домішкових енергетичних рівнів у вихідній сполуці TiCoSb . Ця проблема потребує додаткових досліджень, що буде висвітлено у наступній роботі.

Висновки

Результатом комплексного дослідження кінетичних, енергетичних та магнітних характеристик термометричного матеріалу $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$ є виявлення у напівпровіднику структурних дефектів донорної та акцепторної природи. Природа генерованих у напівпровідниковому матеріалі дефектів донорної природи, які визначають його механізми електропровідності, невідома. Для ідентифікації механізму генерування донорів у $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$, що дасть змогу прогнозувати характеристики матеріалу, необхідно у майбутньому виконати математичне моделювання енергетичних та кінетичних параметрів та узгодити їх з результатами експериментальних досліджень.

Подяка

Автори висловлюють вдячність членам наукового семінару кафедри інформаційно-вимірювальних технологій Національного університету “Львівська політехніка” за цікаву та змістовну дискусію за результатами цих досліджень.

Конфлікт інтересів

Автори заявляють про відсутність будь-якого фінансового або іншого можливого конфлікту, який стосується цієї роботи.

Література

- [1] В. А. Ромака, В. В. Ромака, Ю. Стадник. *Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування*. Львів, Україна: Вид-во Львівської політехніки, 2011.
- [2] B. I. Shklovskii and A. L. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. NY, Springer, 1984.
- [3] Yu. Stadnyk, V. V. Romaka, L. Romaka, L. Orovchik, A. Horyn. “Synthesis, electrical transport, magnetic properties and electronic structure of $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$ semiconducting solid solution”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 805, pp. 840–846, 2019.

[4] V. Moruzzi, J. Janak, A. Williams. *Calculated Electronic Properties of Metals*. NY, Pergamon Press, 1978.

[5] *Cyber-Physical Systems. Metrological Issues*. Ed. S. Yatsyshyn, B. Stadnyk, Barcelona, Spain: IFSA Publishing, 2016.

References

[1] V. A. Romaka, V. V. Romaka, and Yu. V. Stadnyk. *Intermetallic Semiconductors: Properties and Applications*. Lviv, Ukraine: Lviv Polytechnic National University, 2011.

[2] B. I. Shklovskii and A. L. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. NY, Springer, 1984.

[3] 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", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 805, pp.840–846, 2019.

[4] V. Moruzzi, J. Janak, A. Williams. *Calculated Electronic Properties of Metals*. NY, Pergamon Press, 1978.

[5] *Cyber-Physical Systems. Metrological Issues*. Ed. S. Yatsyshyn, B. Stadnyk, Barcelona, Spain: IFSA Publishing, 2016.