

КІНЕТИЧНІ ТА ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОМЕТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$: МОДЕЛЮВАННЯ ТА ЕКСПЕРИМЕНТ

*Крайовський В.Я., д-р техн. наук, професор, Пашкевич В.З., канд. техн. наук, доцент,
Рокоманюк М.В., аспірантка, Гаранюк П.І., канд. техн. наук, доцент,
Ромака В.А., д-р техн. наук, професор,
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: mariya.rokomanuyuk@gmail.com*

Анотація Представлено результати комплексного дослідження напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$, $x=0.01-0.10$, для виготовлення чутливих елементів термоелектричних та електрорезистивних термоперетворювачів. Мікросондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ встановив їхню відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівський фазовий аналіз показав відсутність на їхніх дифрактограмах слідів сторонніх фаз. Проведені структурні дослідження термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ дозволяють говорити про упорядкованість його кристалічної структури, а заміщення у позиції 4с атомів Со на Мп буде генерувати структурні дефекти акцепторної природи. Отримані результати свідчать про однорідність зразків та їхню придатність для дослідження електрокінетичних характеристик та виготовлення з них чутливих елементів термоперетворювачів.

Проведено моделювання структурних, електрокінетичних та енергетичних характеристик $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$, $x=0.01-0.10$, для різних варіантів просторового розташування атомів. Для моделювання енергетичних та кінетичних характеристик, зокрема поведінки рівня Фермі ϵ_F , ширини забороненої зони ϵ_g розраховано розподіл густини електронних станів (DOS) для упорядкованого варіанту структури, в якій атоми Со у позиції 4с заміщаються атомами Мп. Заміщення атомів Со ($3d^74s^2$) на Мп ($3d^54s^2$) генерує у напівпровіднику $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ структурні дефекти акцепторної природи (атом Мп містить менше 3d-електронів, ніж Со). Це, за найменших концентрацій домішкових атомів Мп, приводить до руху рівня Фермі ϵ_F від зони провідності ϵ_C у глибину забороненої зони ϵ_g . У напівпровіднику зі складом $\text{TiCo}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Sb}$ рівень Фермі ϵ_F розташується по середині забороненої зони ϵ_g , вказуючи на максимальну його компенсацію, коли концентрації іонізованих акцепторів та донорів є близькими. За більших концентрацій домішкових атомів Мп число генерованих акцепторів переважає концентрацію донорів, а концентрація вільних дірок переважає концентрацію електронів. За цих умов рівень Фермі ϵ_F підійде, а згодом і перетне рівень протікання валентної зони ϵ_V $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$: відбудеться перехід провідності діелектрик-метал.

Присутність високотемпературної активаційної ділянки на температурній залежності питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ за найменшої концентрації домішкових атомів Мп, $x=0.01$, вказує на розташування рівня Фермі ϵ_F у забороненій зоні ϵ_g напівпровідника, а від’ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ за цих температур уточнюють його положення – на відстані ~ 6 меВ від рівня протікання зони провідності ϵ_C . При цьому електрони є основними носіями струму. Відсутність низькотемпературної активаційної ділянки на цій залежності свідчить про відсутність стрибкового механізму ϵ_3^p провідності. Від’ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ $\text{TiCo}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Sb}$ за всіх температур, коли згідно розрахунків DOS концентрації акцепторів та донорів є близькими, а напівпровідник є максимально компенсованим, можна пояснити більшою концентрацією неконтрольованих донорів. Однак і за більшої концентрації домішкових атомів Мп у $\text{TiCo}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{Sb}$ знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ залишається від’ємним, однак стрімко збільшується значення питомого опору $\rho(x,T)$, а рівень Фермі ϵ_F заглибився у заборонену зону на відстань ~ 30 меВ. Стрімке збільшення значень питомого електроопору $\rho(x,T)$ на ділянці концентрацій $x=0.01-0.02$ показує, що у напівпровіднику $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ генеруються акцептори при заміщенні атомів Со на Мп, які захоплюють вільні електрони, зменшуючи їхню концентрацію. Однак, від’ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ є свідченням того, що або у напівпровіднику присутня значна концентрація донорів, яка є більшою за число уведених акцепторів ($x=0.02$), або у кристалі одночасно генеруються дефекти акцепторної та донорної природи. Отриманий результат не узгоджується з розрахунками електронної структури напівпровідника $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$. Робиться висновок, що у напівпровіднику відбуваються більш складніші структурні зміни, ніж лінійне заміщення атомів Со на Мп, що одночасно за різними механізмами генерують структурні дефекти акцепторної та донорної природи, однак концентрація донорів переважає концентрацію генерованих акцепторів.

На основі комплексного дослідження електронної структури, кінетичних та енергетичних характеристик термочутливого матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ показано, що введення у TiCoSb домішкових атомів Мп може одночасно генерувати у напівпровіднику акцепторну зону ϵ_A (заміщення атомів Со на Мп) та донорні зони ϵ_D^1 та ϵ_D^2 різної природи. Співвідношення генерованих у $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ концентрацій іонізованих акцепторів і донорів визначатиме положення рівня Фермі ϵ_F та механізми електропровідності. Однак це питання вимагає додаткових

досліджень, зокрема структурних та моделювання електронної структури напівпровідникового твердого розчину за різних умов входження у структуру домішкових атомів Mn. Досліджений твердий розчин $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ є перспективним термометричним матеріалом.

Ключові слова

Електронна структура, електроопір, коефіцієнт термо-ерс.

1. Вступ

Одним із способів отримання напівпровідникових термометричних матеріалів на основі фаз пів-Гейслера є генерування у кристалі структурних дефектів донорної і/або акцепторної природи, що змінює значення коефіцієнта термо-ерс, питомого електроопору та теплопровідності [1]. У представленій роботі наведено перші результати досліджень нового термометричного матеріалу на основі твердого розчину, отриманого легуванням базового напівпровідника TiCoSb (стр. тип MgAgAs , пр. група $F\bar{4}3m$ [2]) атомами Mn шляхом заміщення Co.

У роботах [1–4] досліджено фазу пів-Гейслера TiCoSb , а також термометричні матеріали на її основі: $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$, $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$, $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x\text{CoSb}$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$. Так, було показано, що структура сполуки TiCoSb є дефектною: у позиції $4a$ атомів Ti присутні вакансії (Va) (~1%), а в тетраедричних пустотах, які займають ~24% об'єму елементарної комірки, розташовуються додаткові атоми Co^* (до~1%). У такому разі формула сполуки TiCoSb трансформується у $(\text{Ti}_{0.99}\text{Va}_{0.01})\text{Co}(\text{Co}^*_{0.01})\text{Sb}$. Наявність вакансій Va у позиції атомів Ti приводить до генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної природи, а в забороненій зоні ε_g з'являються відповідні акцепторні рівні (зона) ε_A . У свою чергу, додаткові атоми Co^* у тетраедричних пустотах генерують структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні ε_g з'являються донорні рівні (зона) ε_D . Це і є механізм «априорного легування» напівпровідника TiCoSb донорними та акцепторними домішками.

Оскільки рівень Фермі ε_F у TiCoSb розташовується між енергетичними станами донорів та акцепторів, то найменші зміни у співвідношенні між ними, породжені, наприклад, режимами термічного відпалу зразків та їхнього охолодження, чистотою вихідних компонентів тощо, зумовлять зміну положення рівня Фермі ε_F як відносно домішкових зон, так і зон неперервних енергій напівпровідника. Саме тому у діапазоні температур $T < 90$ К TiCoSb є напівпровідником діркового типу провідності, на що вказують додатні значення коефіцієнта термо-ерс α , а за вищих температур основними носіями струму є електрони. Така зміна типу основних носіїв струму у залежності від температури вказує також на різну глибину залягання енергетичних рівнів: акцепторні рівні є дрібними домішками і розташовані ближче до зони неперервних енергій, ніж донорні.

Дослідження напівпровідникових термометричних матеріалів $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$ та $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x\text{CoSb}$ показало, що у кристалі одночасно генеруються дефекти акцепторної природи у вигляді вакансій у позиціях атомів Ti та Co, а зайняття атомами V чи Mo позиції $4a$ атомів Ti генерує дефекти донорної природи. Механізм одночасної появи акцепторів та донорів забезпечує напівпровідникові властивості $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{CoSb}$ і $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x\text{CoSb}$. Легування напівпровідника TiCoSb атомами Sc, уведеними шляхом заміщення атомів Ti, генерує дефекти акцепторної природи, а співвідношення дефектів донорної та акцепторної природи у $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{CoSb}$ визначає розташування рівня Фермі ε_F та механізми провідності.

Дослідження напівпровідникового твердого $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$ виявило лінійну зміну значень періоду елементарної комірки $a(x)$, що свідчить про заміщення лише атомів Co на Ni. При цьому у кристалі генеруються донори, оскільки атом Co ($3d^74s^2$) володіє меншим числом $3d$ -електронів, ніж атом Ni ($3d^84s^2$). У $\text{TiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ встановлена також різна реакція структурних параметрів залежно від концентрації домішки.

Представлені результати дослідження кінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$, $x=0.01-0.10$, а також їхнє співставлення з результатами моделювання електронної структури дозволить ідентифікувати механізми електропровідності для визначення умов синтезу термочутливих матеріалів з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

2. Недоліки

Дослідження термометричних матеріалів на основі TiCoSb [1] встановили їхню високу чутливість до режимів термічної обробки (температура та тривалість відпалу).

3. Мета роботи

Встановити природу структурних дефектів у термометричному матеріалі $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$, що дозволить ідентифікувати механізми електропровідності та визначити умови їхнього синтезу для отримання максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну.

4. Методики досліджень

Зразки $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ синтезовано шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів в електродуговій печі в інертній атмосфері з наступним гомогенізуючим відпалюванням впродовж 720 год за температури 1073 К.

Методом рентгеноструктурного аналізу (метод порошку) отримано масиви даних (дифрактометр DRON-4.0, $FeK\alpha$ -випромінювання), а за допомогою програми Fullprof [5] розраховано структурні характеристики $TiCo_{1-x}Mn_xSb$. Хімічний та фазовий склади зразків контролювали за допомогою металографічного аналізу (скануючий електронний мікроскоп РЕММА-102-02).

Моделювання електронної структури $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ проведено методом ККР (метод Корінгі-Кона-Ростокера) у наближенні когерентного потенціалу (Coherent Potential Approximation, CPA) і локальної густини (Local Density Approximation, LDA) [6]. При розрахунках використано ліцензоване програмне забезпечення AkaiKKR та SPR-KKR у наближенні LDA для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi-Janak-Williams (MJW) [7]. Для моделювання енергетичних характеристик $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ розраховано розподіл густини електронних станів (DOS), а зона Бріллюена розбивалася на 1000 k -точок. Ширина енергетичного вікна становила 22 еВ і вибиралася так, щоб захопити всі напів-остовні (semi-core) стани p -елементів. Точність розрахунку положення рівня Фермі $\epsilon_F \pm 4$ меВ.

Вимірювали температурні та концентраційні залежності питомого опору (ρ) та коефіцієнта термо-ерс (α) відносно міді $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ у діапазонах: $T=80-400$ К, $x=0.01-0.10$.

5. Дослідження структурних характеристик $TiCo_{1-x}Mn_xSb$

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ включно до складу $x=0-0.10$ встановив їхню відповідність вихідним складам шихти (рис. 1).

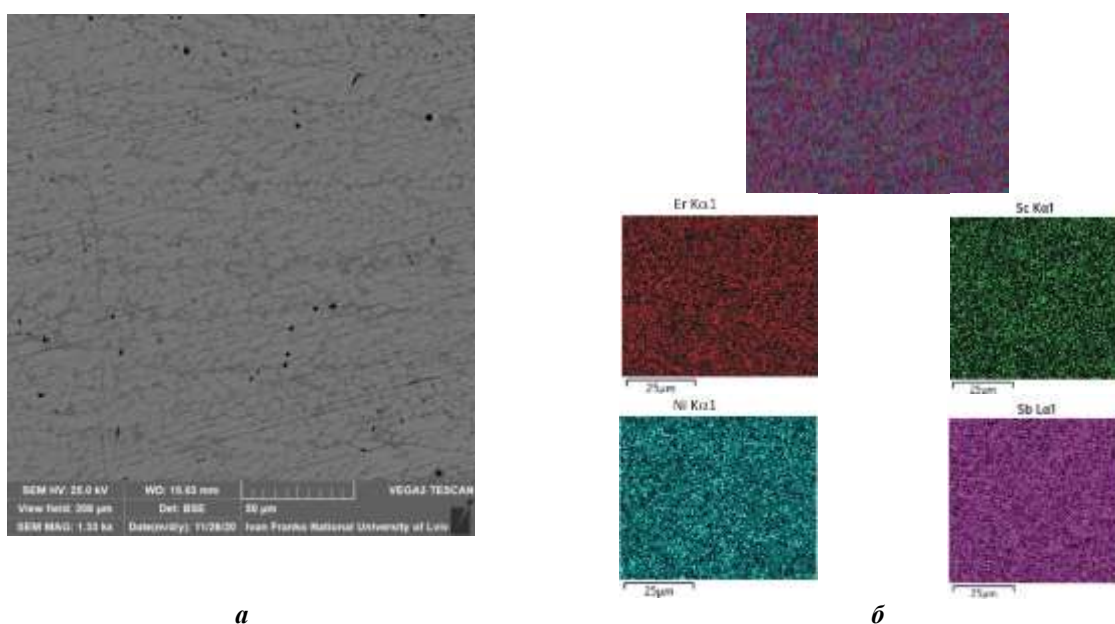


Рис. 1. Фотографія поверхні (а) та розподіл елементів (б) у зразку $TiCo_{0.95}Mn_{0.05}Sb$

У свою чергу, рентгенівський фазовий аналіз показав відсутність слідів сторонніх фаз на дифрактограмах досліджених зразків $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ окрім основної фази (рис. 2), яка індексується у структурному типі $MgAgAs$ [2]. Отримані результати свідчать про однорідність зразків та їхню придатність для дослідження електрокінетичних характеристик та виготовлення з них чутливих елементів термометростворювачів.

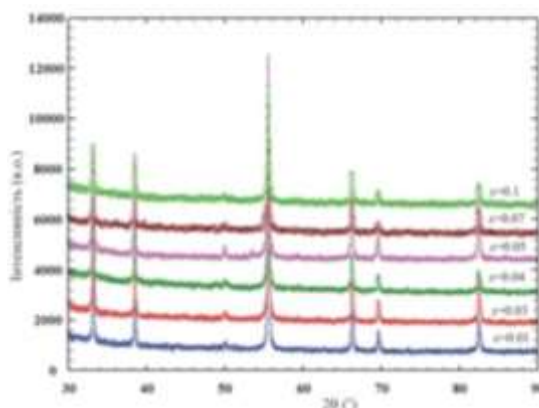


Рис. 2. Дифрактограми зразків термометричного матеріалу $TiCo_{1-x}Mn_xSb$

Отже, проведені структурні дослідження напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ дозволяють говорити про упорядкованість його кристалічної структури, а заміщення у позиції 4с атомів Co на Mn буде генерувати структурні дефекти акцепторної природи.

6. Моделювання електронної структури термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$

Для моделювання енергетичних та кінетичних характеристик напівпровідникового термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$, зокрема поведінки рівня Фермі ϵ_F , ширини забороненої зони ϵ_g розраховано розподіл густини електронних станів (DOS) (рис. 3) для упорядкованого варіанту структури [2], в якій атоми Co у позиції 4с заміщаються атомами Mn. Як видно з рис. 3, у пів-Гейслеровій фазі TiCoSb рівень Фермі ϵ_F (пунктирна лінія) розташований у забороненій зоні ϵ_g біля її середини, однак ближче до краю зони провідності ϵ_c [3], що є характерним для напівпровідників електронного типу провідності [11]. Оскільки заміщення атомів Co ($3d^74s^2$) на Mn ($3d^54s^2$) генерує у напівпровіднику структурні дефекти акцепторної природи (атом Mn містить менше 3d-електронів, ніж Co), то вже за найменших концентрацій домішкових атомів Mn рівень Фермі ϵ_F починає дрейфувати від зони провідності ϵ_c у глибину забороненої зони ϵ_g . У напівпровіднику зі складом $\text{TiCo}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Sb}$ рівень Фермі ϵ_F розташується по середині забороненої зони ϵ_g , вказуючи на максимальну його компенсацію, коли концентрації іонізованих акцепторів та донорів є близькими. В експерименті наближення рівня Фермі ϵ_F до середини забороненої зони ϵ_g має супроводжуватися стрімким збільшенням значень питомого опору $\rho(x, T)$, оскільки відбувається захоплення вільних електронів та дірок акцепторами та донорами.

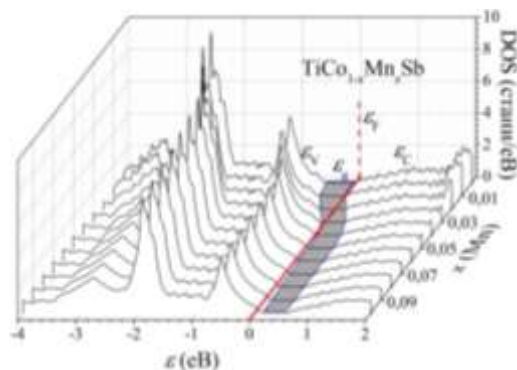


Рис. 3. Розподіл густини електронних станів DOS $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ для упорядкованого варіанту структури

За більших концентрацій Mn число генерованих акцепторів переважатиме концентрацію донорів, а концентрація вільних дірок переважатиме концентрацію електронів. За цих умов рівень Фермі ϵ_F підійде, а згодом і перетне рівень протікання валентної зони ϵ_v $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$: відбудеться перехід провідності діелектрик-метал [12]. В експерименті повинна відбутися зміна знаку коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x, T)$ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ з від'ємного на додатний, а перетин рівня Фермі ϵ_F та валентної зони ϵ_v змінить провідність з активаційної на металічну: на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ зникнуть активаційні ділянки, а значення питомого опору ρ зростатимуть з температурою. Результати кінетичних та енергетичних досліджень $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ покажуть відповідність цих розрахунків реальним процесам у напівпровіднику.

7. Дослідження електрокінетичних та енергетичних характеристик термометричного матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$

A priori прогнозували, що на кінетичних характеристиках зразків $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ виникатимуть особливості, спричинені, по-перше, електронною конфігурацією атома Mn ($3d^54s^2$), яка може зазнавати змін, коли 4s-електрон переходить на 3d-оболонку та формує конфігурацію $3d^64s^1$ з одним валентним колективізованим 4s-електроном. Друга особливість атома Mn полягає у присутності локального магнітного моменту, спричиненого наявністю неспарених 3d-електронів через незайнятість їхньої 3d-оболонки, що вплине на механізми розсіювання електричного струму.

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ наведені на рис. 4, 5. Як можемо бачити з рис. 4, для зразків $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ залежності $\ln(\rho(1/T))$ є характерними для напівпровідників [1] і апроксимується за допомогою відомого співвідношення (1):

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp\left(-\frac{\epsilon_1^{\rho}}{k_B T}\right) + \rho_3^{-1} \exp\left(-\frac{\epsilon_3^{\rho}}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму ϵ_1^{ρ} з рівня Фермі ϵ_F на рівень протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність по домішкових

донорних станах ε_3^p з енергіями, близькими до рівня Фермі ε_F . Виключення складає поведінка питомого електроопору ρ для зразка складу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$, $x=0.05$, коли значення опору ρ зростають з ростом температури, що є ознакою металічного типу провідності (металічна провідність).

У свою чергу, температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ (рис. 3) описуються відомим виразом (2) [1]:

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

де γ – параметр, що залежить від природи механізму розсіювання. З високотемпературної ділянки залежності $\alpha(1/T)$ обчислено значення енергії активації ε_i^α , які, як показано в [1], пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій сильнолегованого та компенсованого напівпровідника.

Той факт, що у зразку за найменшої концентрації домішкових атомів Mn, $x=0.01$, на температурній залежності питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ присутня високотемпературна активаційна ділянка (рис. 4) говорить про розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g напівпровідника, а від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ за цих температур уточнюють його положення – на відстані ~ 6 меВ від рівня протікання зони провідності ε_C (рис. 4, 5). При цьому електрони є основними носіями струму. Відсутність низькотемпературної активаційної ділянки на цій залежності свідчить про відсутність стрибкового механізму ε_3^p провідності.

Відомо, що енергія активації стрибкової провідності ε_3^p показує ступінь заповнення електронами дрібномасштабної флуктуації [1]. Як тільки електрони заповняють дрібномасштабні флуктуації, активація електронів між потенціальними ямами буде відсутньою: на залежності питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ буде відсутньою низькотемпературна активаційна ділянка. Очевидно, що в $\text{TiCo}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Sb}$ за всіх досліджених температур є значне число донорів, яке переважає концентрацію уведених акцепторів, що приводить до перекриття хвильових функцій електронів домішкових станів поблизу рівня Фермі ε_F і, як наслідок, до відсутності стрибкового механізму ε_3^p провідності. (рис. 4).

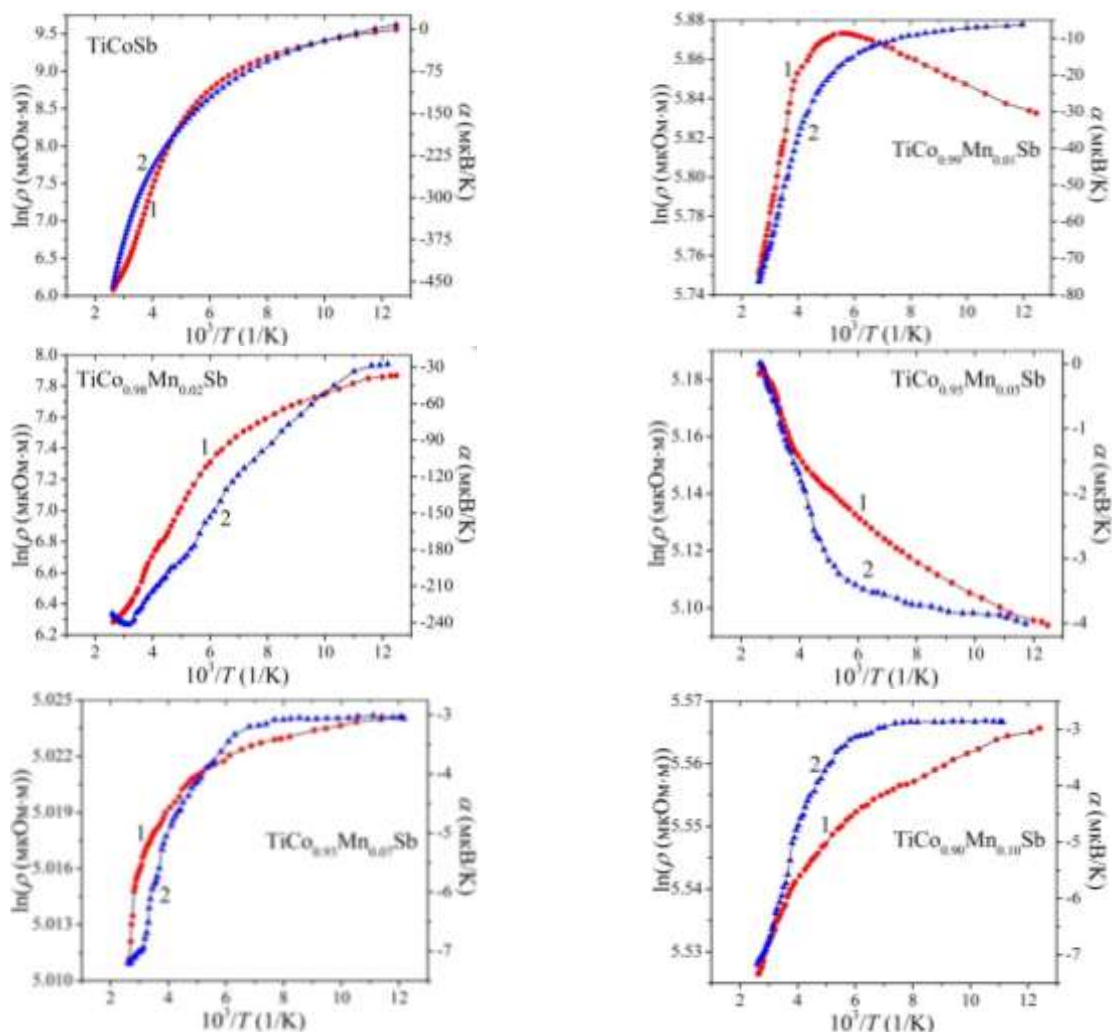


Рис. 4. Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (2) $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$

Від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ $\text{TiCo}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Sb}$ за всіх температур (рис. 4, 5), коли згідно розрахунків DOS (рис. 3) концентрації акцепторів та донорів є близькими, а напівпровідник є максимально компенсованим, можна пояснити дещо більшою концентрацією неконтрольованих донорів над акцепторами. Однак і за більшої концентрації домішкових атомів Mn у $\text{TiCo}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Sb}$ знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ залишається від'ємним, однак стрімко збільшується значення питомого електроопору $\rho(x,T)$, наприклад, за температури $T=80$ К від $\rho(x=0.01)\approx 341$ мкОм·м до $\rho(x=0.02)\approx 2612$ мкОм·м (рис. 4). Зразок стає більш компенсованим, а на залежності $\ln(\rho(1/T))$ з'являється низькотемпературна активаційна ділянка, вказуючи на присутність стрибкового механізму ε_3^p провідності. На це також вказує той факт зміна положення рівня Фермі ε_F у зразку $\text{TiCo}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Sb}$, який заглибився у заборонену зону на відстань ~ 30 меВ (рис. 6).

Стрімке збільшення значень питомого електроопору $\rho(x,T)$ на ділянці концентрації $x=0.01-0.02$ показує, що у напівпровіднику $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ генеруються акцептори при заміщенні атомів Co на Mn, які захоплюють вільні електрони, зменшуючи їхню концентрацію. Однак, від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ є свідченням того, що або у напівпровіднику присутня значна концентрація донорів, яка є більшою за число уведених акцепторів ($x=0.02$), або у кристали одночасно генеруються дефекти акцепторної та донорної природи.

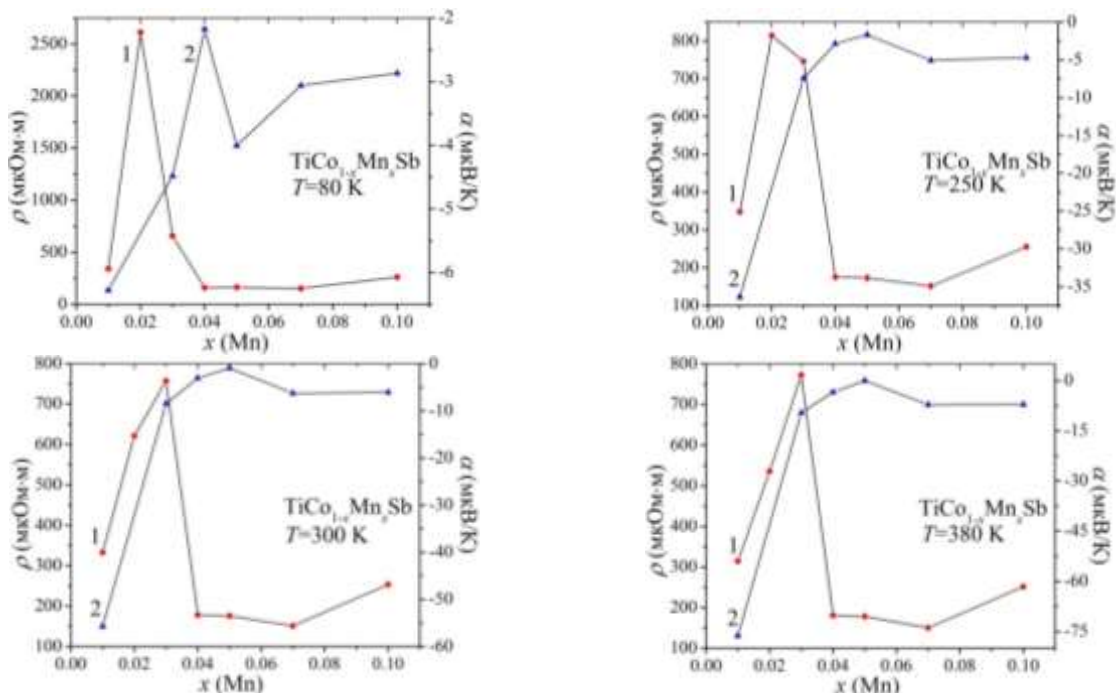


Рис. 5. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x,T)$ (1) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ (2) $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ за різних температур

Максимум на залежності $\rho(x,T)$ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ за будь-якої температури (рис. 5) показує, що концентрації наявних у напівпровіднику іонізованих акцепторів та донорів урівноважені, але кількість місць на акцепторних рівнях ненабагато менша за число вільних електронів. За температури 80 К необхідно увести домішку Mn $x=0,02$, яка генерує акцептори, щоб концентрації дірок та електронів були близькими. За вищих температур проходить іонізація глибоких донорних станів, що збільшує концентрацію електронів, а тому максимум на залежності $\rho(x,T)$ з'являється за більших концентрацій Mn (максимум $\rho(x,T)$ з температурою зсувається вправо). Такий зсув максимуму на залежності $\rho(x,T)$ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ з ростом температури може свідчити про існування кількох механізмів формування у напівпровіднику донорних рівнів (зон) різної природи, які енергетично розділені у забороненій зоні ε_g .

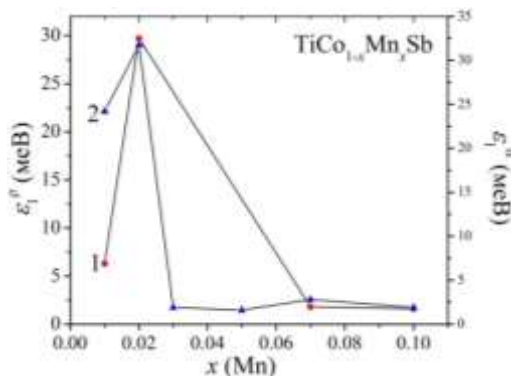


Рис. 6. Зміна значень енергій активації ε_1^p (1) та ε_1^a (2) $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$

Отриманий результат не узгоджується з розрахунками електронної структури напівпровідника $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ (рис. 3). Адже, якщо у $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ відбувається заміщення атомів Co ($3d^74s^2$) на атоми Mn ($3d^54s^2$) у кристалі мають генеруватися акцептори, які за концентрації атомів Mn, $x \approx 0.02$, захоплять всі вільні електрони. При цьому знак термо-ерс α повинен мати додатні значення і дірки будуть основними носіями струму. Можемо припустити, що у напівпровіднику відбуваються більш складні структурні зміни, ніж лінійне заміщення атомів Co на Mn, що одночасно за різними механізмами генерують структурні дефекти акцепторної та донорної природи, однак концентрація донорів переважає концентрацію генерованих акцепторів.

Абсолютно неочікуваним є поведінка кінетичних характеристик $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ за концентрації $x=0.05$. На залежності $\ln(\rho(1/T))$ зникають активаційні ділянки, вказуючи на металічний характер електропровідності, а від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ свідчать про перетин рівнів Фермі ε_F та протікання зони провідності ε_C . Увівши у зразок гігантську концентрації акцепторної домішки нам не вдалося змінити тип провідності $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$. Відбулася зворотна реакція – зросла концентрація вільних електронів невідомої природи.

За більшої концентрації домішкових атомів Mn ($x \geq 0.07$) на температурних залежностях питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ з'являються високо- та низькотемпературні активаційні ділянки, з яких обраховано енергії активації електронів з рівня Фермі ε_F на рівень протікання зони провідності, оскільки знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ залишається від'ємним: $\varepsilon_1^p(x=0.07)=1.8$ меВ та $\varepsilon_1^p(x=0.10)=1.6$ меВ (рис. 6). Такий хід залежностей $\ln(\rho(1/T))$ $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ є можливим лише за умови компенсації напівпровідника (одночасного існування іонізованих донорів та акцепторів). У свою чергу, невисокі значення енергій активації ε_1^p свідчить про розташування рівня Фермі ε_F поблизу рівня протікання зони провідності, що є можливим за умови слабкої компенсації напівпровідника, коли концентрація вільних електронів набагато перевищує концентрацію дірок.

Що є причиною такої, на перший погляд, нелогічної поведінки кінетичних та енергетичних характеристик у напівпровіднику $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$?

Згадаємо, що автори [1] встановили, що у структурі базової сполуки TiCoSb одночасно присутні $\sim 1\%$ вакансії (V_a) у позиції $4a$ атомів Ti, що генерує структурні дефекти акцепторної природи, а у забороненій зоні ε_g з'являється відповідний акцепторний рівень (зона) ε_A . Окрім того, у тетраедричних пустотах структури TiCoSb міститься $\sim 1\%$ додаткових атомів Co^* , що генерує структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні ε_g з'явиться відповідний донорний рівень (зона) ε_D^1 . Упорядкування структури $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ та відсутність вакансій у позиції $4a$ породжує донорну зону ε_D^1 . Іншим механізмом генерування донорних станів (зони ε_D^2) є часткове зайняття домішковими атомами Mn тетраедричних пустот структури.

Отже, введення у TiCoSb домішкових атомів Mn може одночасно генерувати у напівпровіднику акцепторну зону ε_A (заміщення атомів Co на Mn) та донорні зони ε_D^1 та ε_D^2 різної природи. Співвідношення генерованих у $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ концентрацій іонізованих акцепторів і донорів визначатиме положення рівня Фермі ε_F та механізми електропровідності. Однак це питання вимагає додаткових досліджень, зокрема структурних та моделювання електронної структури напівпровідникового твердого розчину за різних умов входження у структуру домішкових атомів Mn.

8. Висновки

Отже, на основі комплексного дослідження електронної структури, кінетичних та енергетичних характеристик термочутливого матеріалу $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ встановлено, що для забезпечення *стійкості* структури та принципу електронейтральності у напівпровіднику *одночасно* генеруються як структурні дефекти акцепторної природи, так і донорної, концентрація яких росте при збільшенні вмісту атомів Mn. Досліджений твердий розчин $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ є перспективним термометричним матеріалом.

9. Подяка

Автори висловлюють вдячність членам наукового семінару кафедри інформаційно-вимірювальних технологій НУ «Львівська політехніка» за цікаву та змістовну дискусію за результатами даних досліджень.

10. Конфлікт інтересів

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

Література

- [1] В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, В.Я. Крайовський, Л.П. Ромака, О.П. Гук, В.В. Ромака, М.М. Микійчук, А.М. Горинь. *Нові термочутливі матеріали та перетворювачі температури*. Львів, вид-во Львівської політехніки, 2020.
- [2] V.V. Romaka, L.P. Romaka, V.Ya. Kravovskyy, Yu.V. Stadnyk. *Stannides of rare earths and transition metals*. Lviv, Lvivska Polytechnika, 2015. [in Ukrain].
- [3] L.P. Romaka, M.G. Shelyapina, Stadnyk Yu. V. D. Fruchart, E.K. Hlil, V.A. Romaka, J. All. and Comp., Vol. 416, 46 (2006).

- [4] V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.G. Akselrud, V.V. Romaka, D. Frushart, P. Rogl, V.N. Davydov, Yu.K. Gorelenko, *Semiconductors*, Vol. 42, 753 (2008).
- [5] T.Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal. WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns analysis, *Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7*. Vol. 378–381, P. 118–123, 2001.
- [6] 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*, Vol. 52, P. 188–209, 1995.
- [7] V. Moruzzi, J. Janak, A. Williams. *Calculated Electronic Properties of Metals*. NY, Pergamon Press, 1978.