

О.І. Бодак¹, В.А. Ромака^{2,3}, Ю.К. Гореленко¹, М.Г. Шеляпіна⁴,
Ю.В. Стадник¹, Л.П. Ромака¹, В.Ф. Чекурін², Д. Фрушарт⁵, А.М. Горинь¹

Умови виникнення максимальної термоелектричної потужності в інтерметалічних напівпровідниках структурного типу MgAgAs

¹Львівський національний університет імені І.Франка, вул.Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна,
E-mail: gorelenko_yuriy@franko.lviv.ua;

²Інститут прикладних проблем механіки і математики імені Я. Підстригача НАН України, вул. Наукова, 3-б,
79060, Львів, Україна;

³Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна,
E-mail: vromaka@polynet.lviv.ua;

⁴Інститут фізики імені В.О. Фока Санкт-Петербурзького національного університету, вул. Ульянівська, 1,
Петродворець, 198504, м. Санкт-Петербург, Росія;

⁵Лабораторія кристалографії Національного центру наукових досліджень, BP 166, 38042 Гренобль,
Франція, E-mail: daniel.fruchart@grenoble.cnrs.fr.

Встановлено, що умовою виникнення максимальної термоелектричної потужності в інтерметалічних напівпровідниках структурного типу MgAgAs є їх сильне легування акцепторними і/або донорними домішками до концентрацій, при яких рівень Фермі фіксується краєм рухливості однієї із зон неперервних енергій.

Ключові слова: напівпровідник, домішкова зона, електропровідність,

Стаття постуила до редакції 12.12.2005; прийнята до друку 15.01.2006.

Вступ

Розрахунок електронних структур та експериментальні дослідження кінетичних, магнітних, резонансних та структурних характеристик сильно легованих ($N_A, N_D \sim 10^{19} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$) та компенсованих інтерметалічних напівпровідників структурного типу MgAgAs дозволили нам встановити домінуючі механізми провідності в широких температурному та концентраційному інтервалах, визначити роль домішкових зон в провідності даних напівпровідників та запропонувати моделі перебудови домішкових зон при зміні концентрації домішок та ступені компенсації напівпровідників [1-8].

Наступним логічним кроком є дослідження умов виникнення в них максимальної термоелектричної потужності (Z). В представленій роботі досліджено та вперше сформульовані умови виникнення максимальної термоелектричної потужності Z ($Z = S^2 \cdot \sigma$) в інтерметалічних напівпровідниках структурного типу MgAgAs.

Досліджувалася поведінка електропровідності, коефіцієнту Зеебека, структурні характеристики, а також розрахунок електронних структур ZrNiSn та

TiCoSb при легуванні їх акцепторними чи донорними домішками різними способами та різними концентраціями (від $N_A, N_D = 8,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,005$) до $5,7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,3$)):

1. Легування ZrNiSn акцепторними домішками шляхом заміщення атомів Zr ($4d^2 5s^2$) на Sc ($3d^1 4s^2$) (утворення твердого розчину $\text{Zr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSn}$);

2. Легування TiCoSb донорними домішками шляхом заміщення атомів Co ($3d^7 4s^2$) на Ni ($3d^8 4s^2$) ($\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$);

3. Легування ZrNiSn акцепторними домішками шляхом заміщення атомів Ni ($3d^8 4s^2$) на Co ($3d^7 4s^2$) ($\text{ZrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$). В даному випадку досліджувались як відпущені зразки (отримані шляхом поступового охолодження на протязі 24 годин після гомогенізуючого відпалу до кімнатної температури), так і загартовані (швидке охолодження після відпалу).

I. Методика експерименту

Методики отримання зразків та вимірювання питомого електроопору (ρ), коефіцієнту Зеебека (S) по відношенню до міді в інтервалі 80÷380 K наведені

в [3]. Розрахунок електронної структури здійснювався в рамках самоузгодженого методу Коррінга-Кона-Ростокера в наближенні когерентного потенціалу та локальної густини (KKR-CPA-LDA) [1].

II. Результати та їх обговорення

На рис. 1, 2 представлені залежності термоелектричної потужності Z від концентрації акцепторних (заміщення атомів Zr на Sc) та донорних домішок в ZrNiSn та TiCoSb, відповідно. На залежностях $Z(x)$ для $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ спостерігаються максимуми в районі $x \approx 0,08$, розташування яких не залежить від температури, а лише зміщується в область більших значень Z при збільшенні температури. Залежності $Z(x)$ для $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ дещо відрізняються від подібних залежностей для $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$. По-перше, максимуми на залежностях $Z(x)$ проявляються слабо, проте має місце крутий злом і вихід залежностей $Z(x)$ на квазінасичення, починаючи з $x \geq 0,03$. По-друге, праві крила кривих $Z(x)$ близькі до паралельних і мало змінюються з концентрацією домішок в досліджуваному температурному інтервалі.

Виходячи з механізмів провідності у вказаних напівпровідниках та моделей перебудови

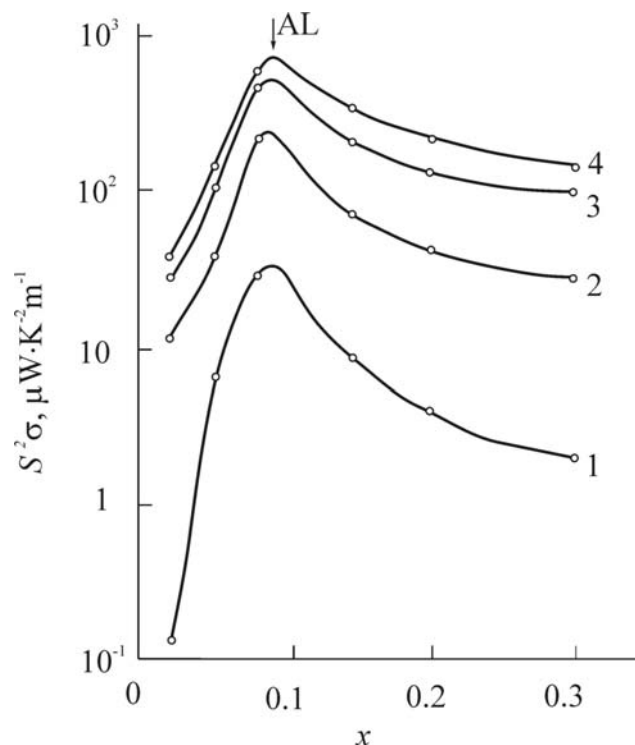


Рис. 1. Залежності термоелектричної потужності (Z) від концентрації акцепторних домішок для зразків $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ при 80 К (1), 200 К (2), 300 К (3), 375 К (4).

домішкових зон при легуванні ZrNiSn та TiCoSb акцепторними та донорними домішками [1-8], проаналізуємо умови виникнення максимумів на залежностях $Z(x)$.

Порівнюючи поведінку залежностей $Z(x)$ та $S(x)$ [2-4] для $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$, можна зауважити, що максимум залежності $Z(x)$ розташовується на спаді залежності $S(x)$ в точці найбільшої крутизни даної залежності, що відповідає складу $x \approx 0,08$. Як показано в [2-4], саме в околі складу $x \approx 0,08$ зникає стрибова провідність по локалізованих станах ε_2 , енергія активації з E_F в валентну зону ε_1 набуває своїх найменших значень, зникає кулонівська щілина домішкової зони, спостерігається найбільший ріст густини станів на рівні Фермі ($N(E_F)$), починається експоненціальний ріст електропровідності від концентрації акцепторних домішок $\sigma(x)$, викликаний експоненціальним збільшенням концентрації вільних дірок. Ми вважаємо, що в районі концентрацій акцепторних домішок, що відповідають складу $x \approx 0,08$, зникає енергетична щілина між домішковою акцепторною зоною і краєм рухливості валентної зони, а E_F фіксується краєм рухливості валентної зони.

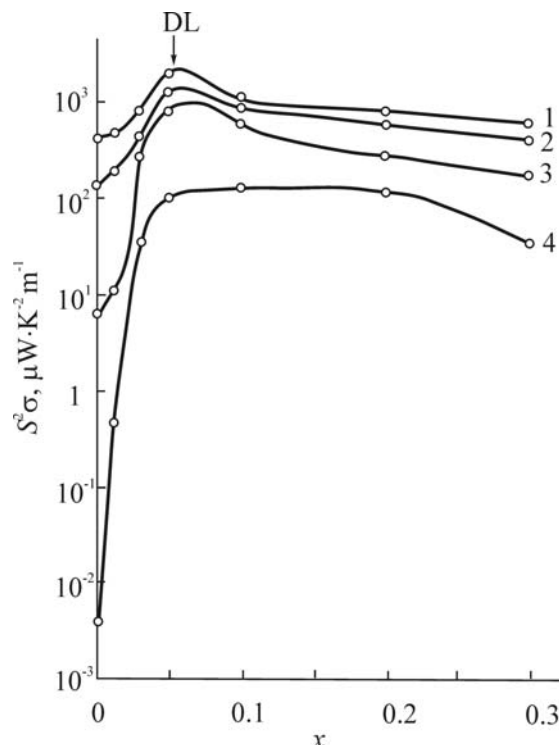


Рис. 2. Залежності термоелектричної потужності (Z) від концентрації донорних домішок для зразків $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ при 80 К (1), 200 К (2), 300 К (3), 375 К (4).

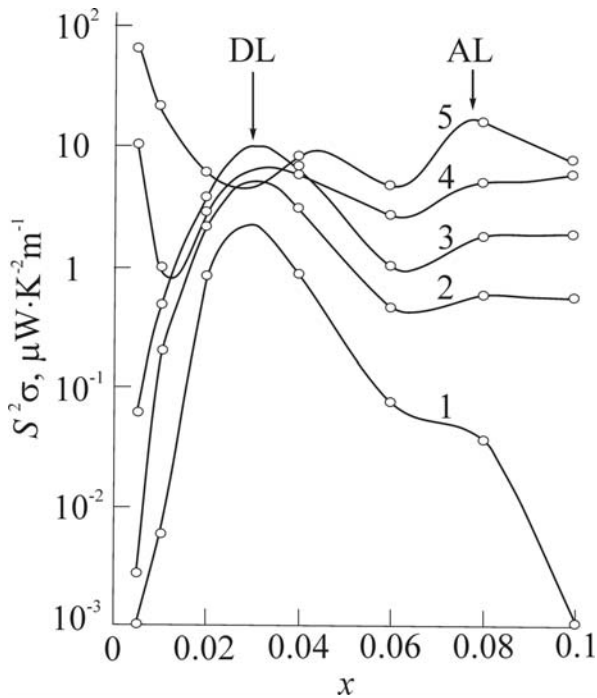


Рис. 3. Залежності термоелектричної потужності (Z) від концентрації акцепторних домішок для відпущених зразків $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ при 80 К (1), 150 К (2), 200 К (3), 300 К (4) 350 К (5).

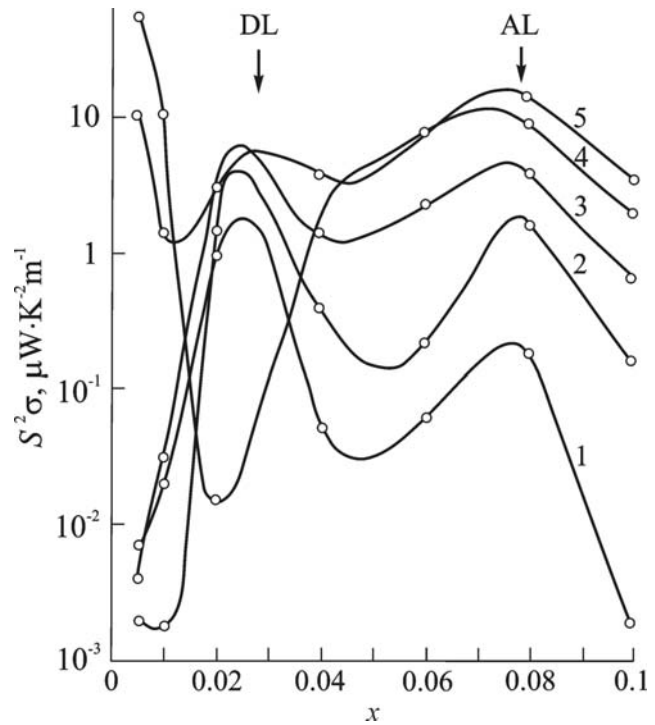


Рис. 4. Залежності термоелектричної потужності (Z) від концентрації акцепторних домішок для загартованих зразків $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ при 80 К (1), 150 К (2), 200 К (3), 300 К (4) 350 К (5).

При більших концентраціях акцепторних домішок ($x > 0,1$), коли E_F заходить в валентну зону і реалізується перехід провідності діелектрик-метал, величина термо-е.р.с. суттєво зменшується. Оскільки $Z = S^2 \cdot \sigma$, то саме поведінка коефіцієнта термо-е.р.с. буде визначати поведінку $Z(x)$ при $x > 0,1$.

Підсумовуючи викладене, можемо зробити перший проміжний висновок: максимум термоелектричної потужності в інтерметалічних напівпровідниках ZrNiSn , легованих акцепторними домішками шляхом заміщення атомів Zr на Sc , спостерігається при концентраціях домішок, які спричиняють фіксацію E_F краєм рухливості валентної зони.

Стосовно напівпровідників $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$, то вихід залежностей $Z(x)$ на квазінасичення після незначного максимуму спостерігається починаючи з концентрацій донорних домішок, що відповідають складам $x \geq 0,03$ (рис.2). Порівнюючи поведінку залежностей $Z(x)$ та $S(x)$ [5, 6] для $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$ можна зауважити, що максимуми залежностей $Z(x)$ розташовуються на спаді $S(x)$ в точці найбільшої їх крутизни, що відповідає складу $x \approx 0,03$.

Поведінка $Z(x)$, особливо в області максимуму, подібно до випадку $\text{Zr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSn}$, з тих же причин в більшій мірі узгоджується з поведінкою термо-е.р.с. від концентрації домішок, ніж $\sigma(x)$. Як показано в [5, 6], починаючи саме з концентрацій донорних домішок, що відповідають складам твердого розчину $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$ при $x \geq 0,03$, зникає стрибова провідність по домішковим станах донорної зони, не спостерігається активація електронів з E_F в зону

провідності (ε_I), зникає кулонівська щілина домішкової донорної зони, спостерігається зміна в поведінці $\sigma(x)$, густина станів на рівні Фермі досягає своїх найбільших значень і виходить на квазінасичення. Ми вважаємо, що в районі концентрацій донорних домішок, що відповідають складу $x \approx 0,03$, зникає енергетична щілина між домішковою донорною зоною і краєм рухливості зони провідності а E_F фіксується краєм рухливості зони провідності.

При більших концентраціях донорних домішок ($x > 0,1$), коли E_F заходить в зону провідності і реалізується перехід провідності діелектрик-метал, спостерігається не суттєве зменшення значень термо-е.р.с., що і визначає поведінку $Z(x)$.

Таким чином, незначний максимум чи вихід на квазінасичення термоелектричної потужності в залежності від концентрації донорних домішок в інтерметалічних напівпровідниках $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$ спостерігається при концентраціях домішок, які фіксують положення E_F краєм рухливості донорної зони. Це другий проміжний висновок.

Крім того, можемо константувати, що в досліджуваних напівпровідниках по відношенню до зон неперервних енергій глибина залягання донорних рівнів менша, ніж акцепторних. Останнє проявляється в різній швидкості руху E_F в напрямку зон неперервних енергій від концентрації легуючих домішок.

Випадок легування інтерметалічних напівпровідників ZrNiSn акцепторними домішками шляхом заміщення атомів Ni на Co є дещо

складнішим, але показовішим, ніж вже розглянуті випадки. Нагадаємо, що ми досліджували як відпущені, так і загартовані зразки $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$. На рис. 3 та 4 представлені залежності термоелектричної потужності від концентрації акцепторних домішок в ZrNiSn для відпущених та загартованих зразків, відповідно. Для випадку відпущених зразків в температурному інтервалі $80 \div 300 \text{ K}$ для концентрацій акцепторних домішок, що відповідають складу $x \approx 0,03$ на залежностях $Z(x)$ спостерігаються максимуми. Крім того, в районі концентрацій домішок, що відповідають складу $x \approx 0,08$ спочатку спостерігається перегин залежності $Z(x)$ (при $T = 80 \text{ K}$), який з ростом температури переходить в другий максимум, положення якого практично не змінюється з температурою.

Для загартованих зразків (рис. 4) в температурному інтервалі $80 \div 300 \text{ K}$ на залежностях $Z(x)$ також спостерігаються максимуми. Проте, вже при $T \geq 350 \text{ K}$ на залежності $Z(x)$ в місці розташування першого максимуму спостерігається глибокий мінімум (крива 5). В той же час, при всіх досліджуваних температурах в районі складу твердого розчину $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ $x \approx 0,08$ на залежностях $Z(x)$ спостерігається яскраво виражений другий максимум, положення якого, подібно до відпущених зразків, також мало змінюються з температурою. Порівнюючи поведінку залежностей $Z(x)$ та $S(x)$ [8] для $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ можемо зауважити, що як у відпущених, так і загартованих зразках перші максимуми на $Z(x)$ розташовуються на під'йомі залежностей $S(x)$ в точці їх найбільшої крутизни, що відповідає складу $x \approx 0,03$.

В [8] визначено механізми провідності в даних інтерметалічних напівпровідниках, а також встановлено, що в досліджуваних зразках присутні дві домішкові зони – неконтрольована донорна та контрольована акцепторна. Крім того, встановлено, що на відміну від розглянутих вище випадків, густина станів на рівні Фермі змінюється немонотонно і на залежності $1/N(E_F)$ від концентрації домішок з'являється додатковий екстремум. В діапазоні концентрацій акцепторних домішок, що відповідають складам $0,005 \leq x < 0,03$ має місце активація електронів з домішкової донорної зони в зону провідності, причому енергія активації зменшується з ростом концентрації домішок. Така поведінка є типовою для напівпровідників електронного типу провідності при переході від випадку сильної компенсації ($(1 - K) \ll 1$) до слабкої ($K = N_A/N_D \ll 1$) [9, 10].

З результатів [8] можна визначити швидкість зміни енергії активації (швидкість руху рівня Фермі в напрямку зони провідності) від концентрації акцепторних домішок ($d\varepsilon_I/dx \approx 240 \text{ меВ/ат.}\%$) в інтервалі від $x = 0$ до $x \approx 0,03$. Підрахунок показує, що при $x \approx 0,03$ величина $\varepsilon_I \approx 0$. Це означає, що при даних концентраціях акцепторних домішок зникає кулонівська щільна домішкової донорної зони, домішкова зона зливається з краєм рухливості зони провідності, який фіксує положення E_F . При

збільшенні концентрації акцепторних домішок і/або при збільшенні температури, що полегшує іонізацію акцепторних домішок, відбувається перекомпенсація напівпровідника з n - на p -тип провідності, а E_F розташується тепер в кулонівській щільній акцепторній зоні. Звідси стає зрозумілою зникнення максимуму $Z(x)$ при $T > 300 \text{ K}$.

Таким чином, перший максимум термоелектричної потужності в інтерметалічних напівпровідниках ZrNiSn , легованих акцепторними домішками шляхом заміщення атомів Ni на Co , спостерігається при концентраціях домішок, які спричиняють фіксацію рівня Фермі краєм рухливості зони провідності. Не важко зауважити, що перший максимум $Z(x)$ в $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ практично співпадає з максимумом $Z(x)$ в $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$ і має з ним одну природу – фіксацію E_F краєм рухливості зони провідності.

Стосовно природи другого максимуму на залежностях $Z(x)$ при концентраціях акцепторних домішок, що відповідають складу, $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ з $x \approx 0,08$, то він розташований на спаді залежностей $S(x)$ [8] в точці найбільшої крутизни. Нами також встановлено, що після перекомпенсації напівпровідника подальше збільшення концентрації акцепторних домішок приводить до зменшення і подальшого зникнення енергії активації ε_I , зникає кулонівська щільна домішкової акцепторної зони, а E_F дрейфує з вершини домішкової акцепторної зони до її дна, густина станів на рівні Фермі досягає найбільших значень. При концентраціях акцепторних домішок, що відповідає складу $x \approx 0,08$, домішкова акцепторна зона перекривається з краєм рухливості валентної зони, а E_F фіксується краєм рухливості валентної зони. При $x > 0,08$ E_F заходить в область неперервних енергій валентної зони.

Можемо константувати, що другий максимум термоелектричної потужності в інтерметалічних напівпровідниках ZrNiSn спостерігається при концентраціях домішок, які фіксують положення E_F краєм рухливості валентної зони. Це – четвертий проміжний висновок. Даний максимум на залежностях $Z(x)$ з ростом температури лише зростає в досліджуваному інтервалі температур. Крім того, порівнюючи рис. 1, 3 та 4 можемо зауважити, що другий максимум на залежностях $Z(x)$ в $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ співпадає з максимумом $Z(x)$ в $\text{Zr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSn}$ і має з ним одну природу – фіксацію E_F краєм рухливості валентної зони.

III. Заключні зауваження

Таким чином, сумуючи проміжні висновки, можемо заключити:

Умовою виникнення максимальної термоелектричної потужності в інтерметалічних напівпровідниках структурного типу MgAgAs є їх сильне легування акцепторними і/або донорними домішками до концентрацій, при яких E_F фіксується краєм рухливості однієї із зон неперервних енергій;

Незалежно від типу легуючих акцепторних домішок (наприклад, $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ чи $ZrNi_{1-x}Co_xSn$) домішкова акцепторна зона перетинається з краєм рухливості валентної зони при однакових концентраціях акцепторних домішок, які відповідають скду $x \approx 0,08$;

Домішкова донорна зона перетинається з краєм рухливості зони провідності при концентраціях донорних домішок, які відповідають складу $x \approx 0,03$.

Робота виконана в рамках грантів Національної академії наук України (№ 0102U000454), Міністерства освіти і науки України (№ 0103U001887, № 0104U002297), Російського фонду фундаментальних досліджень (05-02-16731-а) та ECO-NET (08133 RA).

Бодак О.І., – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії (КНХ) Львівського національного університету ім. І. Франка (ЛНУ), пішла з життя 25.10.2005 р.;

Ромака В.А. – к. ф.-м. н., доцент, ст. наук. співр.;

Гореленко Ю.К. – ст. наук. співр.;

Шеляпіна М.Г. – к. ф.-м. н., ст. наук. співр.;

Стадник Ю.В. – к. х. н., ст. наук. співр.;

Ромака Л.П. – к. х. н., ст. наук. співр.;

Чекурін В.Ф. – д. ф.-м. н., професор, завідувач відділом;

Фрушарт Даніель – доктор наук, професор, завідувач Лабораторії кристалографії Національного центру наукових досліджень, Гренобль, Франція;

Горинь А. М., – наук. співр.

- [1] L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Goryn, M.G. Shelyapina, V.S. Kasperovich, D. Fruchart, E.K. Hlil, P. Wolfers. Electronic structure of $Ti_{1-x}Sc_xNiSn$ and $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ solid solutions // *J. Alloy. Compd.*, **396**, pp. 64-68 (2005).
- [2] Yu.V. Stadnyk, V.A. Romaka, Yu.K. Gorelenko, L.P. Romaka, D. Fruchart, V.F. Chekurin. Metal-insulator transition induced by changes in composition in the $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ solid solution range // *J. Alloy. Compd.*, **400**, pp. 29-32 (2005).
- [3] В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, М.Г. Шеляпіна, Д. Фрушарт, В.Ф. Чекурін, Л.П. Ромака, Ю.К. Гореленко. Особенности перехода проводимости металл-диэлектрик в узкощелевых полупроводниках структурного типа MgAgAs. // *ФТП*, **40**(2), сс. 136-141 (2006).
- [4] О.І. Бодак, В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, Л.П. Ромака, Ю.К. Гореленко, В.Ф. Чекурін. Перехід провідності метал-діелектрик, викликаний зміною складу твердого розчину $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$. // *ФХТТ*, **6**(1), сс. 120-123 (2005).
- [5] Yu.Stadnyk, V.A. Romaka, M. Shelyapina, Yu. Gorelenko, L. Romaka, D. Fruchart, V. Tkachuk. Chekurin. Impurity band effect on $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ conduction: Donor impurities solutions // *J. Alloy. Compd.*, (в друці – 2005).
- [6] О.І. Бодак, В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, М.Г. Шеляпіна, Л.П. Ромака, В.Ф. Чекурін, Ю.К. Гореленко. Роль домішкової зони в провідності твердого розчину $TiCo_{1-x}Ni_xSb$. Донорні домішки. // *ФХТТ*, **6**(2), сс. 28-33 (2005).
- [7] Yu.V. Stadnyk, V.A. Romaka, Yu.K. Gorelenko, M.G. Shelyapina and L.P. Romaka. Conductivity mechanisms in heavily-doped and compensated intermetallic semiconductors with the MgAgAs structure type // *Coll. Abstract. IX International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds*. (Lviv, Ukraine, September 20 – 24) p. 117 (2005).
- [8] О.І. Бодак, В.А. Ромака, Ю.К. Гореленко, Ю.В. Стадник, В.Ф. Чекурін, Л.П. Ромака, М.Г. Шеляпіна, Д. Фрушарт, А.М. Горинь. Механізми провідності сильно легованих інтерметалічних напівпровідників n - $ZrNiSn$. Експериментальні результати // *ФХТТ* (в друці -2005).
- [9] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М., 368 с. [переклад з англійської: N.F. Mott, E.A. Davis. *Electron processes in non-crystalline materials*.-Oxford, Clarendon Press, 1979] (1982).
- [10] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М., 416 с. (1979).

O.I. Bodak¹, V.A. Romaka^{2,3}, Yu.K. Gorelenko¹, M.G. Shelyapina⁴,
Yu.V. Stadnyk¹, L.P. Romaka¹, V.F. Chekurin², D. Fruchart⁵, A.M. Gorin¹

Some Conditions for Maximum Power Factor Arising in Intermetallic Semiconductors With Structure of the MgAgAs-Type

¹*Ivan Franko Lviv National University, Kyryl and Mephodiy Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine;*

²*Ya. Pidstryhach Institute of Applied Problems of Mechanics and Mathematics National Academy of Sciences of Ukraine, 3-b Naukova Str., 79060 Lviv, Ukraine;*

³*National University "Lvivska Politechnika", Bandera Str. 12, 79013 Lviv, Ukraine,*

⁴*V.A. Fock Institute of Physics, St. Petersburg State University, Ulyanovskaya 1, Petrodvorets, 198504, St.-Petersburg, Russia;*

⁵*Laboratoire de Cristallographie, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France*

A condition of the maximum thermoelectric power factor arising in the intermetallic semiconductors with the crystal structure of the MgAgAs type is unambiguously a heavy doping these materials with both the acceptor and/or donor impurities up to the concentrations, when the Fermi level become fixed by the mobility edge of one of the bands with the continuous energies (i.e. conduction or valence band).